

⑩ Unionspriorität:  
10-227202 11.08.1998 JP  
10-227203 11.08.1998 JP

⑪ Anmelder:  
Murata Mfg. Co., Ltd., Nagaokakyo, Kyoto, JP

⑫ Vertreter:  
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,  
80538 München

⑫ Erfinder:  
Wada, Nobuyuki, Nagaokakyo, Kyoto, JP; Shibata,  
Masamitsu, Nagaokakyo, Kyoto, JP; Hiramatsu,  
Takashi, Nagaokakyo, Kyoto, JP; Hamaji, Yukio,  
Nagaokakyo, Kyoto, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑩ Dielektrische Keramikzusammensetzung und dieselbe verwendender laminierter Keramikkondensator

⑪ Die vorliegende Erfindung sieht einen in hohem Maße zuverlässigen laminierten Keramikkondensator vor, in dem das Absinken der dielektrischen Konstante unter einem hohen elektrischen Feld gering ist und der die B-Güteklassen- und X7R-Güteklassen-Charakteristika erfüllt, wobei Ni für die Innenelektroden gering verwendet wird, wodurch das dielektrische Material 0,2 bis 5,0 Gewichtsteile auf  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2 \cdot \text{MO}$  basierende Oxide (MO ist mindestens eine der Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ ) oder auf  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{XO}$  basierende Oxide (XO ist mindestens eine der Verbindungen  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{MnO}$ ) in bezug auf 100 Gewichtsteile der Hauptkomponente, die durch  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O})_m\text{TiO}_2 + \alpha \text{Re}_2\text{O}_3 + \beta \text{MgO} + \gamma \text{MnO}$  repräsentiert ist, enthält ( $\text{Re}_2\text{O}_3$  steht für mindestens eine der Verbindungen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine dielektrische Keramikzusammensetzung und einen laminierten Kondensator unter Verwendung derselben, insbesondere einen Keramikkondensator mit aus Ni hergestellten Innenelektroden.

5 Keramiksichten und Innenelektrodenmetallschichten sind im laminierten Keramikkondensator im Wechsel einander aufgelagert. Zur Reduktion der Herstellungskosten ist in jüngster Zeit ein kostengünstiges Basismaterial, wie Ni, für die Innenelektroden anstelle von kostspieligen Edelmetallen, wie Ag und Pd, eingesetzt worden. Wenn Ni für die Elektroden verwendet wird, sollte der Kondensator in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt werden, worin Ni nicht oxidiert wird. Allerdings können Keramika, die Bariumtitanat als eine Hauptkomponente umfassen, mit halbleiterartigen

10 Eigenschaften ausgestattet werden, wenn die Keramika in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt werden. Wie zum Beispiel in der geprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 57-42588 offenbart, ist folglich ein dielektrisches Material entwickelt worden, in welchem das Verhältnis zwischen der Bariumstelle und der Titanstelle in dem Bariumtitanat-Mischkristall bzw. der Bariumtitanat-Feststofflösung eingestellt ist, um größer als das stöchiometrische Verhältnis zu sein. Dies ermöglicht die praktische Anwendung des laminierten Keramikkondensators unter Einsatz von Ni als Elektroden, wodurch sein Produktions-Maßstab erweitert werden kann.

15 Da Elektronik-Teile mit dem jüngsten Fortschritt der Elektronik rasch miniaturisiert worden sind, sind kleinformatige Keramikkondensatoren mit großer Kapazität als auch Temperaturstabilität von elektrostatischer Kapazität erforderlich. Die Keramikkondensatoren, welche die Ni-Elektroden aufweisen, unterliegen ebenfalls denselben Umständen.

20 Um den Anforderungen von großer Kapazität und kleinem Format zu entsprechen, sollten die dielektrischen Keramika so hergestellt werden, daß sie dünner und mehrschichtig sind.

25 Jedoch wird eine viel höhere Spannung an dem dielektrischen Material angelegt bzw. ausgetüft, wenn die dielektrische Keramiksicht dünner gemacht wird, was oft Schwierigkeiten verursacht, wie die Verminderung der dielektrischen Konstante, Zuwachs der Temperaturabhängigkeit der elektrostatischen Kapazität und verschlechterte Stabilität von anderen Merkmalen, wenn herkömmliche dielektrische Materialien verwendet werden.

30 Insbesondere wenn die Dicke der dielektrischen Schicht auf 5 µm oder weniger vermindert wird, sind 10 oder weniger Keramikteilchen zwischen den Innenelektroden enthalten, was es schwierig macht, eine stabile Qualität zu gewährleisten.

35 Das Dünnmachen der dielektrischen Schicht bringt weitere Probleme mit sich. Löt-Plattierungs-Schichten als Außen-elektroden werden gewöhnlich auf den gebrannten Elektroden eines leitfähigen Metallpulvers gebildet, um der automatischen Verpackung des laminierten Keramikkondensators zu entsprechen. Deshalb wird die Plattierungsschicht im allgemeinen durch Elektroplattierung gebildet. Borhaltige Oxide oder ein Glas werden, andererseits, in manche dielektrischen Keramika als eine Sinterhilfe zugesetzt. Allerdings weist die dielektrische Keramik unter Verwendung dieser Zusatzstoffe eine so schlechte Beständigkeit gegenüber Plattieren bzw. Galvanisieren auf, daß die Merkmale des laminierten Keramikkondensators durch Eintauchen desselben in eine Plattierungslösung verschlechtert werden können. Es ist ein Problem gewesen, daß die Zuverlässigkeit in dem Keramikkondensator mit dünnen dielektrischen Keramiksichten merklich vermindert ist.

40 Folglich besteht das Ziel der vorliegenden Erfindung darin, einen laminierten Keramikkondensator mit hoher Zuverlässigkeit und großer Kapazität zur Verfügung zu stellen, worin speziell Ni für Innenelektroden verwendet wird, wobei die dielektrische Konstante nicht vermindert wird, und der eine stabile elektrostatische Kapazität aufzeigt, selbst wenn die dielektrischen Keramiksichten dünner gemacht werden, und wobei die Temperaturmerkmale der elektrostatischen Kapazität die B-Güteklaasse-Merkmale, welche im JIS-Standard vorgeschrieben sind, und die X7R-Güteklaasse-Merkmale, welche im EIA-Standard vorgeschrieben sind, erfüllen.

45 Die vorliegende Erfindung stellt auch einen hoch zuverlässigen laminierten Keramikkondensator mit großer Kapazität, hergestellt aus dünnen dielektrischen Keramiksichten, mit einer ausgezeichneten Plattierungslösungs-Beständigkeit bzw. Beständigkeit gegenüber der Lösung zum elektrochemischen Beschichten zur Verfügung.

50 Gemäß einem Aspekt sieht die vorliegende Erfindung einen laminierten Keramik vor, ausgestattet mit einer Vielzahl von dielektrischen Keramiksichten, zwischen den dielektrischen Keramiksichten gebildeten Innenelektroden und Außenelektroden, welche in elektrischer Kontinuität mit den Innenelktroden stehen, wobei die dielektrische Keramiksicht durch die folgende Formel repräsentiert wird:

$$(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2 + \alpha Re_2O_3 + \beta MgO + \gamma MnO$$

55 (Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist mindestens eine oder mehrere der Verbindungen, gewählt aus Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $m$  und  $x$  ein Molverhältnis im Bereich von  $0,001 \leq \alpha \leq 0,10$ ,  $0,001 \leq \beta \leq 0,12$ ,  $0,001 < \gamma \leq 0,12$ ,  $1,000 < m \leq 1,035$  und  $0,005 < x \leq 0,22$  repräsentieren), und enthaltend 0,2 bis 5,0 Gewichtsteile entweder einer ersten Subkomponente oder einer zweiten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen einer Hauptkomponente, enthaltend 0,02 Gew.-% oder weniger an Alkalimetalloxiden in (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O)<sub>m</sub>TiO<sub>2</sub> als einem für die dielektrische Keramiksicht zu verwendendes Ausgangsmaterial, wobei die erste Subkomponente ein auf Li<sub>2</sub>O-(Si, Ti)O<sub>2</sub>-MO basierendes Oxid ist (MO ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub>) und die zweite Subkomponente ein auf SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-XO basierendes Oxid ist (XO ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus BaO, CaO, SrO, MgO, ZnO und MnO). Die Innenelektroden sind vorzugsweise aus Nickel oder einer Nickellegierung aufgebaut.

60 Das für die dielektrische Keramiksicht zu verwendende Material (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O)<sub>m</sub>TiO<sub>2</sub> besitzt vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 0,7 µm.

65 Die durch  $xLiO_2-y(Si_wT_{1-w})O_2-zMO$  repräsentierte erste Subkomponente ( $x$ ,  $y$  und  $z$  werden durch Molprozentsätze (Mol-%) repräsentiert und  $w$  liegt im Bereich von  $0,30 \leq w \leq 1,0$ ) kann innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, die verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 20$ ,  $y = 80$ ,  $z = 0$ ), B ( $x = 10$ ,  $y = 80$ ,  $z = 10$ ), C ( $x = 10$ ,  $y = 70$ ,  $z = 20$ ), D ( $x = 25$ ,  $y = 15$ ,  $z = 20$ ), E ( $x = 15$ ,  $y = 15$ ,  $z = 10$ ),

Zusammensetzungsdigramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $\text{LiO}_2$ ,  $(\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2$  und  $\text{MO}$  repräsentiert werden, liegen (wenn die Komponente auf der Linie A-F ist, ist  $w$  im Bereich von  $0,3 \leq w < 1,0$ ).

Die durch  $x\text{SiO}_2-y\text{TiO}_2-z\text{XO}$  repräsentierte zweite Subkomponente ( $x$ ,  $y$  und  $z$  werden durch Mol-% repräsentiert) kann innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 85, y = 1, z = 14$ ), B ( $x = 35, y = 51, z = 14$ ), C ( $x = 30, y = 20, z = 50$ ) und D ( $x = 39, y = 1, z = 60$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungsdigramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{XO}$  repräsentiert werden, liegen.

Mindestens eine der Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  ist bei einem vereinigten Gehalt von 15 Gewichtsteilen ( $\text{ZrO}_2$  liegt bei 5 Gewichtsteilen oder weniger vor) in der zweiten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen des auf  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{XO}$  basierenden Oxides, enthalten.

Die Außenelektroden sind aus gesinterten Schichten eines leitfähigen Metallpulvers oder einem leitfähigen Metallpulver, das mit einer Glas-Fritte supplementiert ist, zusammengesetzt.

Alternativ dazu sind die Außenelektroden aufgebaut aus gesinterten Schichten eines leitfähigen Metallpulvers oder eines mit einer Glas-Fritte supplementierten leitfähigen Metallpulvers und darauf gebildeten Plattierungsschichten.

Es wird bevorzugt, die Keramik mit der hierin nachstehend zu beschreibenden Zusammensetzung zu verwenden, um die Plattierungsbeständigkeit zu verbessern. Die dielektrische Keramischicht in dem laminierten Keramikkondensator wird durch die folgende Formel repräsentiert:



$(\text{Re}_2\text{O}_3$  ist mindestens eine oder mehrere der Verbindungen, gewählt aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $m$  und  $x$  repräsentieren Molverhältnisse im Bereich von  $0,001 \leq \alpha \leq 0,10$ ,  $0,001 \leq \beta \leq 0,12$ ,  $0,001 \leq \gamma \leq 0,12$ ,  $1,000 < m \leq 1,035$  und  $0,005 < x \leq 0,22$ ), und enthält 0,2 bis 5,0 Gewichtsteile der Verbindung, gewählt aus entweder einer ersten Subkomponente, eher zweiten Subkomponente oder einer dritten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen einer Hauptkomponente, enthaltend 0,02 Gew.-% oder weniger Alkalimetallocide in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O})_m\text{TiO}_2$  als einem Ausgangsmaterial, das für die dielektrischen Keramischichten verwendet werden soll, wobei die erste Subkomponente ein auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$  basierendes Oxid ist, die zweite Subkomponente ein auf  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MO-B}_2\text{O}_3$  basierendes Oxid ist ( $\text{MO}$  ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{MnO}$ ) und die dritte Subkomponente  $\text{SiO}_2$  ist.

Die durch  $x\text{LiO}_2-y\text{B}_2\text{O}_3-z(\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2$  repräsentierte erste Subkomponente ( $x$ ,  $y$  und  $z$  werden durch Mol-% repräsentiert und  $w$  ist im Bereich von  $0,30 \leq w \leq 1,0$ ) liegt innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 0, y = 20, z = 80$ ), B ( $x = 19, y = 1, z = 80$ ), C ( $x = 49, y = 1, z = 50$ ), D ( $x = 45, y = 5, z = 5$ ), E ( $x = 20, y = 75, z = 5$ ) und F ( $x = 0, y = 80, z = 20$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungsdigramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $(\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2$  repräsentiert werden.

Mindestens eine der Verbindungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  ist bei einem vereinigten Gehalt von 20 Gewichtsteilen oder weniger ( $\text{ZrO}_2$  liegt bei 10 Gewichtsteilen oder weniger vor) in der ersten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen des auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$  basierenden Oxides, enthalten.

Die durch  $x\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{MO-zB}_2\text{O}_3$  repräsentierte zweite Subkomponente ( $x$ ,  $y$  und  $z$  werden durch Mol-% repräsentiert) liegt innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 1, y = 14, z = 85$ ), B ( $x = 20, y = 10, z = 70$ ), C ( $x = 30, y = 20, z = 50$ ), D ( $x = 40, y = 50, z = 10$ ), E ( $x = 20, y = 70, z = 10$ ) und F ( $x = 1, y = 39, z = 60$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungsdigramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $y\text{MO}$  und  $z\text{B}_2\text{O}_3$  repräsentiert werden.

Die Fig. 1 ist ein Querschnitt, welcher ein Beispiel des laminierten Keramikkondensators gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

Die Fig. 2 ist eine Plan- bzw. ebenflächige Ansicht, die das dielektrische Keramischichtteil mit den Innenelektroden in dem in Fig. 1 gezeigten laminierten Keramikkondensator zeigt.

Die Fig. 3 ist eine perspektivische Ansicht in auseinandergenommenem Zustand, welche das laminierte Keramikteil in dem in Fig. 1 gezeigten laminierten Keramikkondensator zeigt.

Die Fig. 4 ist ein ternäres Zusammensetzungsdigramm des auf  $\text{LiO}_2\text{-}(\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2\text{-MO}$  basierenden Oxides.

Die Fig. 5 ist ein ternäres Zusammensetzungsdigramm des auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierenden Oxides.

Die Fig. 6 ist ein ternäres Zusammensetzungsdigramm des auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2$  basierenden Oxides.

Die Fig. 7 ist ein ternäres Zusammensetzungsdigramm des auf  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MO-B}_2\text{O}_3$  basierenden Oxides.

Der laminierte Keramikkondensator gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun ausführlicher unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen erklärt werden.

Die Fig. 1 ist ein Querschnitt, welcher ein Beispiel des laminierten Keramikkondensators gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt, die Fig. 2 ist eine ebenflächige Ansicht, welche das dielektrische Keramischichtteil mit den Innenelektroden in dem in der Fig. 1 gezeigten laminierten Keramikkondensator zeigt, und die Fig. 3 ist eine perspektivische Ansicht in auseinandergesetztem Zustand, welche das laminierte Keramikteil in dem in Fig. 1 gezeigten laminierten Keramikkondensator zeigt. In dem laminierten Keramikkondensator 1 gemäß der vorliegenden Erfindung, wie gezeigt in der Fig. 1, sind Außenelektroden 5 und erste Plattierungsschichten 6 und zweite Plattierungsschichten 7, falls notwendig, auf beiden Enden eines laminierten Keramikkörpers 3 gebildet, welcher erhalten wird durch Laminieren einer Vielzahl von dielektrischen Keramischichten 2a und 2b über Innenelektroden 4.

Die dielektrischen Keramischichten 2a und 2b sind aus einer dielektrischen Keramikmasse aufgebaut, welche als Hauptbestandteile Bariumcalciumtitannat  $(\text{Ba}_{1-w}\text{Ca}_w\text{O})_m\text{TiO}_2$ , mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{MnO}$  aufweist, und als Subkomponenten entweder ein auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-}(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2\text{-MO}$  basierendes Oxid ( $\text{MO}$  ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ ) oder ein

# DE 199 37 999 A 1

auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierendes Oxid (XO ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{MnO}$ ) enthält. Die obenstehend beschriebene Zusammensetzung gestattet es, einen - laminierten Keramikkondensator mit hoher Zuverlässigkeit und ausgezeichneter Isolierungsfestigkeit zu erhalten, wobei der Keramikkondensator gebrannt werden kann, ohne ihn mit Halbleiter-Eigenschaften auszustatten, sogar bei Brennen in einer reduzierenden Atmosphäre, wobei die Temperaturmerkmale der elektrostatischen Kapazität den B-Güteklaasse-Merkmalen, vorgeschrieben im JIS-Standard, und den X7R-Güteklaasse-Merkmalen, vorgeschrieben im EIA-Standard, genügen, und der Keramikkondensator einen hohen Isolationswiderstand bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen aufweist.

Auch kann ein in hohem Maße zuverlässiger laminierter Keramikkondensator, dessen dielektrische Konstante durch Variation des elektrischen Feldes weniger beeinflußt wird, selbst wenn die dielektrischen Keramikschichten dünner gemacht werden und die magnetische Feldstärke erhöht wird, durch Verwendung eines Bariumcalciumtitatanat-Materials mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 0,7  $\mu\text{m}$  erhalten werden. Die dielektrische Keramik nimmt eine Kern/Schale-Struktur ein, in der Re-Komponenten (Re ist mindestens eines oder mehrere der Elemente, gewählt aus Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er und Yb) in der Nachbarschaft von und an Korngrenzen durch Diffusion während des Brennens verteilt werden.

Ein in hohem Maße zuverlässiges dielektrisches Material kann auch durch Verwendung eines Bariumcalciumtitatanats erhalten werden, das 0,02 Gew.-% oder weniger an Alkalimetalloxiden, wie  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ , enthält.

Das Verhältnis (n) von (Barium + Calcium)/Titan in dem Bariumcalciumtitatanat-Material ist nicht spezifisch beschränkt. Jedoch ist das Verhältnis (n) im Bereich von 0,990 bis 1,035 wünschenswert, wenn die Stabilität für die Herstellung von Pulvermaterialien in Betracht gezogen wird.

In den obenstehend beschriebenen Hauptkomponenten enthaltene auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-}(\text{Si},\text{Ti})\text{O}_2\text{-MO}$  basierende Oxide dienen zum Brennen der dielektrischen Keramika bei einer relativ niedrigen Temperatur von 1250°C, wodurch die Hochtemperatur-Belastungs-Merkmale verbessert werden. In den Hauptkomponenten eingeschlossene auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierende Oxide gestatten ebenfalls, daß die Sintereigenschaften hervorragend sind, neben der Verbesserung der Spannungs-Belastungsmerkmale bei einer hohen Temperatur und Feuchtigkeit. Ferner kann ein höherer Isolierungswiderstand erhalten werden, indem zugelassen wird, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  in den auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierenden Oxiden enthalten sind.

Die Innenelektrode 4 ist aus Basismetallen, wie Nickel oder einer Nickellegierung, aufgebaut.

Die Außenelektrode 5 ist aus einer gesinterten Schicht aus verschiedenen leitfähigen Metallen, wie Ag, Pd, Ag-Pd, Cu oder einer Cu-Legierung, oder einer gesinterten Schicht, hergestellt durch Vermischen der vorstehenden leitfähigen Metallpulver mit verschiedenen Glas-Fritten, wie auf  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-BaO}$  basierender, auf  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaO}$  basierender, auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-BaO}$  basierender oder auf  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$  basierender Glasfritte, aufgebaut. Es ist möglich, auf dieser gesinterten Schicht eine Plattierungsschicht zu bilden. Es kann entweder lediglich eine erste Plattierungsschicht 6, umfassend Ni, Cu oder eine Ni-Cu-Legierung, gebildet werden, oder eine zweite Plattierungsschicht 7, umfassend Zinn oder ein Lotmaterial, kann auf der ersten Plattierungsschicht gebildet werden.

Das Verfahren zur Herstellung des laminierten Keramikkondensators gemäß der vorliegenden Erfindung wird hierin nachstehend in der Reihenfolge seiner Herstellungsschritte unter Bezugnahme auf Fig. 1 bis 3 beschrieben werden.

Pulvermaterialien, die durch ein Festphasenverfahren hergestellt wurden, damit gestattet wird, daß Oxide und Carbonate bei einer hohen Temperatur reagieren, oder ein Pulvermaterial, das durch ein Naß-Syntheseverfahren hergestellt wurde, wie einem hydrothermalen Syntheseverfahren oder Alkoxid-Verfahren, werden als Ausgangsmaterialien der dielektrischen Keramika hergestellt. Eine Lösung eines Alkoxides oder einer organometallischen Verbindung kann für die von Oxiden und Carbonaten verschiedenen Additive bzw. Zusatzstoffe verwendet werden.

Nach Abwiegen der hergestellten Materialien in einem vorgeschriebenen Zusammensetzung-Verhältnis unter Mischen wird das gemischte Pulver durch Zusetzen eines organischen Bindemittels zu einer Aufschlämmung umgewandelt, um eine grüne Tafel (die dielektrischen Keramikschichten 2a und 2b) durch Form-Gießen der Aufschlämmung zu einer Tafel zu erhalten. Die Innenelektroden 4, umfassend Nickel oder eine Nickel-Legierung, werden dann auf einer Seite der grünen Tafel (die dielektrischen Keramikschichten 2b) gebildet. Jedwede Verfahren, einschließlich Siebdruck, Vakuumabscheidung oder Plattierung kann zur Bildung der Innenelektroden 4 angewandt werden.

Dann wird eine erforderliche Anzahl der grünen Tafeln (die dielektrischen Keramikschichten 2b), welche die Innenelektroden 4 aufweisen, laminiert, welche zwischen den grünen Tafeln (den dielektrischen Keramikschichten 2a), welche keine Innenelektroden aufweisen, eingefügt werden, um nach Pressen einen laminierten Körper zu bilden. Ein laminierter Keramikkörper 3 wird durch Brennen des laminierten Körpers bei einer gegebenen Temperatur in einer reduzierenden Atmosphäre erhalten.

Ein Paar von Außenelektroden 5 wird auf beiden Seitenenden des Keramiklaminat-Körpers 3 so gebildet, daß sie in elektrischer Kontinuität bzw. Verbindung mit den Innenelektroden 4 stehen. Während die Außenelektroden 5 gewöhnlich durch Aufbeschichten der Metallpulverpaste auf den Keramiklaminat-Körper 3, erhalten durch Brennen, und Baken der Paste gebildet werden, kann die Außenelektrode gleichzeitig mit der Bildung des Keramiklaminat-Körpers 3 durch Aufbeschichten der Paste vor dem Brennen gebildet werden.

Schließlich werden die erste Plattierungsschicht 6 und die zweite Plattierungsschicht 7, falls notwendig, auf den Außenelektroden 5 gebildet, wodurch der laminierte Keramikkondensator 1 vervollständigt wird.

Beispiel

Beispiel 1

Zuerst werden die Ausgangsmaterialien  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  hergestellt. Nach Vermischen und Zerkleinern der Materialien wird das Gemisch bei 1000°C oder mehr erwärmt, um neun Arten von Bariumcalciumtitatanat, gezeigt in der Tabelle 1, zu synthetisieren. Die mittlere Teilchengröße wurde durch Betrachten der Teilchen des Materials unter einem Rasterelektronenmikroskop bestimmt.

Tabelle 1

Art von Barium-calciumtitananat	$(Ba_{1-x}Ca_xO)_nTiO_2$	$(Ba + Ca)/Ti$	Gehalt von Verunreinigungen (Gew.-%)	mittlere Teilchengröße ( $\mu m$ )
			Alkalimetalloxid	
A	0,003	1,000	0,003	0,50
B	0,100	1,000	0,010	0,50
C	0,200	0,998	0,012	0,50
D	0,250	0,998	0,015	0,50
E	0,100	1,000	0,062	0,50
F	0,080	1,005	0,003	0,15
G	0,100	1,008	0,020	0,25
H	0,100	1,000	0,010	0,75
I	0,100	1,000	0,010	0,08

Oxide, Carbonate und Hydroxide der jeweiligen Komponenten der ersten Subkomponente wurden so abgewogen, daß sie bei einem Zusammensetzung-Verhältnis von 0,25 Li<sub>2</sub>O-0,65 (0,30 TiO<sub>2</sub> - 0,70 SiO<sub>2</sub>)-0,10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in Molverhältnissen) vorlagen, und die Mischung wurde zerkleinert, um ein Pulver zu erhalten. Dergleichen wurden Oxide, Carbonate und Hydroxide der jeweiligen Komponenten der zweiten Subkomponente so abgewogen, daß sie bei einem Zusammensetzung-Verhältnis von 0,66 Si<sub>2</sub>O-0,17 TiO<sub>2</sub>-0,15 BaO-0,02 MnO (in Molverhältnissen) vorlagen, und die Mischung wurde zerkleinert, um ein Pulver zu erhalten. Dann, nach Erwärmen der Pulver der ersten und zweiten Subkomponenten auf 1500°C in jeweils unterschiedlichen Schmelzriegeln, wurden sie abgeschreckt und zerkleinert, um die jeweiligen Oxidpulver bei einer mittleren Teilchengröße von 1  $\mu m$  oder weniger zu erhalten.

Im nächsten Schritt wurden BaCO<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> zur Einstellung des Molverhältnisses m von (Ba, Ca)/Ti in Bariumcalciumtitananat, und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO und MnO mit einer Reinheit von 99% oder mehr hergestellt. Diese Pulvermaterialien und die vorausgehenden Oxidpulver für die ersten und zweiten Subkomponenten wurden abgewogen, um bei den in der Tabelle 2 gezeigten Zusammensetzungen vorzuliegen. Die Zugabemenge der ersten und zweiten Subkomponenten sind in Gewichtsteilen in bezug auf 100 Gewichtsteilen der Hauptkomponente [(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O)<sub>n</sub>TiO<sub>2</sub> +  $\alpha$  Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\beta$  MgO +  $\gamma$  MnO] angegeben. Ein auf Polyvinylbutyral basierendes Bindemittel und ein organisches Lösungsmittel, wie Ethanol, wurden zu den abgewogenen Materialien zugesetzt; und die Mischung wurde mit einer Kugelmühle naßgemahlen, um eine keramische Aufschlämmung herzustellen. Diese keramische Aufschlämmung wurde durch ein Rakelmesser-Verfahren zu einer Tafel geformt, wobei eine rechteckige grüne Tafel mit einer Dicke von 4,5  $\mu m$  erhalten wurde. Dann wurde eine leitfähige Paste, welche hauptsächlich Ni enthielt, auf die grüne Keramiktafel aufgedrückt, um leitfähige Pastenschichten zu bilden, welche die Innenelektroden aufbauten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Pro- be- Nr.	$(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2 + \alpha Re_2O_7 + \beta MgO + \gamma MnO$											erste Sub- kompo- nente (Gew- Teile)	zweite Sub- kompo- nente (Gew- Teile)		
	Art von Barium- calcium- titat	x	m	$\alpha$						$\beta$	$\gamma$				
				Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
5	*1	A	0,003	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
10	*2	D	0,250	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
15	*3	B	0,100	1,01	0	0	0	0,0005	0	0	0,02	0,005	1	0	
20	*4	B	0,100	1,01	0	0	0	0,11	0	0	0,02	0,005	1	0	
25	*5	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,0008	0,005	1	0	
30	*6	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,13	0,005	1	0	
35	*7	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,0008	1	0	
40	*8	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,13	1	0	
45	*9	B	0,100	0,995	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
50	*10	B	0,100	1	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
55	*11	B	0,100	1,036	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
60	*12	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	0	0	
65	*13	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,1	0	0	
70	*14	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	5,5	0	
75	*15	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	0	5,5	
80	*16	E	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
85	*17	H	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
90	*18	I	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	1	0	
95	19	G	0,100	1,025	0,025	0	0	0	0	0	0,02	0,005	0	1	
100	20	G	0,100	1,02	0	0,08	0	0	0	0	0,05	0,008	4	0	
105	21	G	0,100	1,015	0	0	0,05	0	0	0	0,05	0,005	3	0	
110	22	B	0,100	1,01	0	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,05	2	0
115	23	B	0,100	1,01	0	0	0	0	0	0,02	0	0,02	0,05	0	1
120	24	C	0,200	1,005	0	0	0	0	0	0	0,03	0,02	0,05	0	1
125	25	C	0,200	1,005	0,005	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	0	1	
130	26	F	0,080	1,015	0,005	0,015	0	0	0	0	0,02	0,005	2	0	
135	27	F	0,080	1,015	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,005	0	2	

\* Die mit (\*) markierten Proben liegen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung

Als nächstes wurde eine Vielzahl von grünen Keramiktafeln, auf welchen die leitfähigen Pastenschichten gebildet worden waren, laminiert, um einen laminierten Körper zu erhalten, so daß die Seiten, wo die leitfähigen Pastenschichten im Wechsel exponiert sind, an den entgegengesetzten Enden zu liegen kommen. Der laminierte Körper wurde in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei einer Temperatur von 350°C erwärmt. Nach Ausbrennen des Bindemittels wurde der laminierte Körper in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt, welche ein H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gas mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10<sup>-9</sup> bis 10<sup>-12</sup> MPa umfaßte, um einen gesinterten Keramikkörper zu erhalten.

Nach dem Brennen wurde eine Ag-Paste, enthaltend eine auf B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-BaO basierende Glasfritte, auf beide Seitenflächen des gesinterten Keramikkörpers aufbeschichtet, der bei einer Temperatur von 600°C in der N<sub>2</sub>-Atmosphäre gebacken wurde, um die Außenelektroden in elektrischer Verbindung zu den Innenelektroden zu bilden.

Der so erhaltene laminierte Keramikkondensator wies eine Gesamtabmessung mit einer Breite von 5,0 mm, einer Länge von 5,7 mm und einer Dicke von 2,4 mm, bei einer Dicke der zwischen den Innenelektroden eingefügten dielektrischen Keramiksichten von 3 µm, auf. Die Gesamtanzahl der effektiven dielektrischen Keramiksichten belief sich auf fünf, mit einer konfrontierenden Elektrodenfläche pro einer Schicht von  $16,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ .

Dann wurden die elektrischen Merkmale dieser laminierten Keramikkondensatoren bestimmt. Die elektrostatischen Kapazitäten und dielektrischen Verluste (tan δ) wurden per JIS C5102-Standard unter Verwendung einer Meßvorrichtung vom automatischen Brücken-Typ gemessen, und die dielektrische Konstante wurde aus der erhaltenen elektrostatischen Kapazität berechnet. Der Isolationswiderstand wurde auch gemessen, wobei ein Isolationswiderstand-Meßgerät durch 2 Minuten langes Anlegen einer Gleichstrom-Spannung von 10 V während 2 Minuten angewandt wurde, um den spezifischen Widerstand bzw. die Resistivität (ρ) zu berechnen.

Auch "DV-Bias"- bzw. Gleichstrom-Vorspannungs-Merkmale wurden gemessen. Die elektrostatische Kapazität wurde bestimmt, während eine Gleichstrom-Spannung von 15 V (5 kV/mm) angelegt wurde und die Änderungsrate der elektrostatischen Kapazität (ΔC%) wurde im Verhältnis zu der ohne Anlegen einer Gleichstrom-Spannung gemessenen elektrostatischen Kapazität bestimmt.

Die Rate der temperaturabhängigen Änderung der elektrostatischen Kapazität wurde auch gemessen. Der Maximalwert der Änderungsrate im Temperaturbereich von -25°C bis 85°C relativ zu der Kapazität bei 20°C (ΔC/C20) und der

# DE 199 37 999 A 1

wurden in Hinsicht auf die Änderungsrate der Kapazität ermittelt.

Ein Hochtemperatur-Belastungstest wurde durch Messen der zeitabhängigen Veränderungen des Isolationswiderstandes durchgeführt, als eine Gleichstrom-Spannung von 30 V bei 150°C angelegt wurde. Die Lebensdauer jeder Probe wurde als die Zeit definiert, zu der der Isolationswiderstand jeder Probe auf  $10^3 \Omega$  oder weniger gesunken war, und die mittlere Lebensdauer wurde unter Verwendung einer Vielzahl der Proben ermittelt.

Die dielektrische Durchschlagsspannung wurde durch Anlegen von Gleichspannungen mit einer Spannungs-Zuwachsrate von 100 V/Sekunde gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Probe Nr.	Brenn- temp- ratur (°C)	dielektrische Kons- stante	dielektrischer Verlust tanδ (%)	Änderungs- rate der Kapazität ΔC %	Rate der temperaturabhängigen Änderung der Kapazität			spezifischer Widerstand Log p (Ωcm)	dielektrische Durchschlags- spannung Gleichsp. (kV/mm)	mittl. Le- bens- dauer (h)
					ΔC/C20 %	ΔC/C25 %				
					Gl.-Sp. SkV/mm	(%)				
*1	1300	3360	4,5	-65	-9,7	-15,6	13,2	14	3	
*2	1250	1130	9,3	-35	-4,5	-6,5	13,1	15	23	
*3	1250	2430	4,6	-55	-1,5	-10,6	13,2	14	2	
*4	1250	1220	3,1	-37	-18,1	-23,3	13,5	15	15	
*5	1250	2570	3,6	-63	-15,6	-24,7	12,9	12	65	
*6	1350	1780	4,4	-45	-7,8	-14,6	13,1	14	2	
*7	1250	1950	4,7	-57	-9,6	-15,4	11,8	14	17	
*8	1250	1730	3,8	-56	-13,6	-19,7	11,2	14	8	
*9	1250	2100	5,6	-60	-12,3	-18,6	11,2	8	-	
*10	1250	2060	5,3	-62	-12,2	-17,5	11,6	9	-	
*11	1300	1950	4,4	-50	-8,6	-14,4	12,3	9	1	
*12	1350	1530	5,1	-45	-8,8	-13,7	11,4	10	-	
*13	1350	1470	5,3	-47	-8,9	-14,2	11,5	9	-	
*14	1200	1680	3,2	-48	-14,5	-30,6	13,1	14	5	
*15	1200	1740	3,4	-42	-13,3	-26,8	13,1	14	3	
*16	1250	1750	3,7	-48	-10,5	-15,1	13,1	14	21	
17	1250	2370	4,7	-51	-4,7	-6,7	13,1	13	52	
18	1150	1040	2,5	-30	-8,4	-14,2	13,5	15	174	
19	1175	1410	2,2	-35	-9,6	-14,4	13,2	14	85	
20	1150	1260	2,2	-33	-8,8	-13,7	13,2	15	110	
21	1175	1260	2,3	-36	-9,2	-14,6	13,2	14	105	
22	1200	1900	2,1	-42	-8,6	-13,4	13,2	14	85	
23	1250	2010	2,5	-44	-8,5	-13,8	13,2	15	80	
24	1250	1430	1,8	-34	-7,8	-11,4	13,1	14	110	
25	1250	1450	1,9	-31	-8,2	-11,1	13,2	15	120	
26	1175	1260	1,7	-32	-9,5	-14,5	13,2	14	92	
27	1175	1340	1,6	-33	-9,2	-13,5	13,2	14	95	

\* Die mit (\*) markierten Proben liegen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung

-: Messung ist unmöglich

Der Querschnitt des erhaltenen laminierten Keramikkondensators wurde poliert und einer chemischen Ätzung unterzogen. Aus der Rasterelektronenmikroskop-Beobachtung der Korngröße in den dielektrischen Keramika wurde herausgefunden, daß die Korngröße fast gleich zu der Teilchengröße des Bariumcalciumtitanats als einem Ausgangsmaterial in den Proben mit den Zusammensetzungen innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung war.

Wie aus der Tabelle 1 bis Tabelle 3 offensichtlich, erfüllt die Rate der temperaturabhängigen Änderung der elektrostatischen Kapazität den im JIS-Standard vorgeschriebenen B-Güteklaasse-Merkmal-Standard im Temperaturbereich von -25°C bis +85°C, neben der Erfüllung des im EIA-Standard vorgeschriebenen X7R-Güteklaasse-Merkmal-Standards im Temperaturbereich von -55°C bis +125°C, in dem laminierten Keramikkondensator gemäß der vorliegenden Erfindung. Darüber hinaus ist die Änderungsrate der Kapazität, wenn eine Gleichspannung von 5 kV/mm angelegt wird, so klein wie innerhalb von 51%, wobei die Änderung der elektrostatischen Kapazität auch klein ist, wenn der Kondensator in Form dünner Schichten verwendet wird. Weiterhin ist die mittlere Lebensdauer im Hochtemperatur-Belastungstest so lang wie 52 Stunden oder mehr was es ermöglicht ein Brennen bei einer Brenntemperatur von 1250°C oder niedriger

vorzunehmen.

Der Grund, warum die Zusammensetzungen in der vorliegenden Erfindung eingeschränkt sind, wird hier nachstehend beschrieben werden.

In der durch die folgende Formel:

5



repräsentierten Zusammensetzung ( $Re_2O_3$  repräsentiert mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  und  $Yb_2O_3$ , und  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  repräsentieren Molverhältnisse) ist der  $CaO$ -Gehalt ( $x$ ) von 0,005 oder weniger, wie in der Probe Nr. 1, nicht zu bevorzugen, da die Rate der von der angelegten Spannung abhängigen Änderung der Kapazität groß wird, wobei überdies die mittlere Lebensdauer äußerst kurz wird. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß der  $CaO$ -Gehalt ( $x$ ) 0,22 übersteigt, wie in der Probe Nr. 2, weil der dielektrische Verlust vergrößert wird. Folglich liegt der zu bevorzugende  $CaO$ -Gehalt ( $x$ ) im Bereich von  $0,005 < x \leq 0,22$ .

Der  $Re_2O_3$ -Gehalt ( $\alpha$ ) von weniger als 0,001, wie in der Probe Nr. 3, ist ebenfalls nicht zu bevorzugen, weil die mittlere Lebensdauer extrem kurz wird. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß der Gehalt von  $Re_2O_3$  ( $\alpha$ ) 0,10 übersteigt, weil die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen, während die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Folglich liegt der bevorzugte  $Re_2O_3$ -Gehalt ( $\alpha$ ) im Bereich von  $0,001 \leq \alpha \leq 0,10$ .

Der  $MgO$ -Gehalt ( $\beta$ ) von weniger als 0,001, wie in der Probe Nr. 5, ist ebenfalls nicht zu bevorzugen, weil die Rate der von der angelegten Spannung abhängigen Änderung der Kapazität groß wird, während die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß die Zugabemenge ( $\beta$ ) von  $MgO$  0,12 übersteigt, wie in der Probe Nr. 6, da die Sintertemperatur hoch wird, wodurch die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt der zu bevorzugende  $MgO$ -Gehalt ( $\beta$ ) im Bereich von  $0,001 \leq \beta \leq 0,12$ .

Der  $MnO$ -Gehalt ( $\gamma$ ) von weniger als 0,001, wie in der Probe Nr. 7, ist ebenfalls nicht zu bevorzugen, weil die Kapazität vermindert wird, während die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß der  $MnO$ -Gehalt ( $\gamma$ ) 0,12 übersteigt, wie in der Probe Nr. 8, da die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen, die Resistivität niedrig wird und die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Folglich beträgt der zu bevorzugende Bereich des  $MnO$ -Gehalts ( $\gamma$ )  $0,001 < \gamma \leq 0,12$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß das Verhältnis ( $m$ ) von  $(Ca, Ca)/Ti$  geringer als 1,000 ist, wie in den Proben Nr. 9 und Nr. 10, weil die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen, wodurch die Resistivität verringert wird, wobei überdies Kurzschlußprobleme unmittelbar verursacht werden, wenn eine Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest angelegt wird. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß das Verhältnis ( $m$ ) von  $(Ca, Ca)/Ti$  1,035 übersteigt, wie in der Probe Nr. 11, weil das Sintern ungenügend ist, wodurch die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt das bevorzugte Verhältnis ( $m$ ) von  $(Ca, Ca)/Ti$  im Bereich von  $1,000 < m \leq 1,035$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß die Gehalte der ersten und zweiten Subkomponenten null sind, wie in den Proben Nr. 12 und 13, weil die Resistivität verringert wird, wodurch unmittelbar Kurzschlußprobleme verursacht werden, wenn eine Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest angelegt wird. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß die Gehalte der ersten und zweiten Subkomponenten 5,0 Gewichtsteile übersteigen, wie in der Probe Nr. 14 und 15, weil die auf Glas-Komponenten basierende zweite Phase vergrößert wird, wobei überdies die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen und die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt der zu bevorzugende Gehalt entweder der ersten Komponente oder der zweiten Komponente im Bereich von 0,2 bis 5,0 Gewichtsteilen.

Der Gehalt der in Bariumcalciumtitantan als Verunreinigungen enthaltenen Alkalimetalloxide wird auf 0,02 Gew.-% oder weniger eingestellt, weil, wenn der Gehalt der Alkalimetalloxide 0,02 Gew.-% übersteigt, wie in der Probe Nr. 16, die mittlere Lebensdauer verkürzt wird.

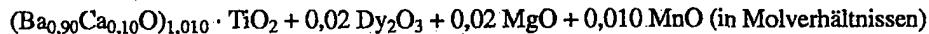
Die Probe Nr. 17, in der die mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitantan 0,7  $\mu m$  übersteigt, zeigt eine etwas schlechte mittlere Lebensdauer von 52 Stunden. Die Probe Nr. 17, in der die mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitantan geringer als 0,1  $\mu m$  ist, zeigt, anderseits, eine etwas kleine dielektrische Konstante von 1040. Folglich liegt die bevorzugte mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitantan im Bereich von 0,1 bis 0,7  $\mu m$ .

### Beispiel 2

50

Ein von der folgenden Formel repräsentiertes dielektrisches Pulvermaterial wurde unter Verwendung des Bariumcalciumtitanats (B) in Tabelle 1 hergestellt:

55



60

Ein laminierter Keramikkondensator wurde durch dasselbe Verfahren, wie angewandt im Beispiel 1, hergestellt, mit der Ausnahme, daß ein auf  $Li_2O \cdot (Si, Ti)O_2 \cdot MO$  basierendes Oxid als die erste Subkomponente mit einer mittleren Teilchengröße von 1  $\mu m$ , aufgelistet in der Tabelle 4, zu dem obenstehenden Gemisch zugesetzt wurde. Die Größe und Form des in diesem Beispiel hergestellten laminierten Keramikkondensators waren die gleichen, wie diejenigen im Beispiel 1.

Die elektrischen-Merkmale wurden durch das gleiche Verfahren, wie in Beispiel 1 angewandt, gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

## DE 199 37 999 A 1

Tabelle 4

Probe Nr.	Zugabe- menge (Gew.-Teile)	erste Subkomponente				
		Zusammensetzung (Mol-%, außer <u>w</u> )				
		Li <sub>2</sub> O	(Si <sub>w</sub> Ti <sub>w-1</sub> )	w	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
101	1	20	80	0,3	0	0
102	1	10	80	0,6	5	5
103	1	10	70	0,5	20	0
104	2	35	45	1	10	10
105	2	45	45	0,5	10	0
106	2	45	55	0,3	0	0
107	1,5	20	70	0,6	5	5
108	1,5	20	70	0,4	10	0
109	2	30	60	0,7	5	5
110	2	30	60	0,8	10	0
111	2	40	50	0,6	5	5
112	2	40	50	0,9	0	10
113	2	10	85	0,4	5	0
114	2	5	75	0,6	10	10
115	3	20	55	0,5	25	0
116	3	45	40	0,8	0	15
117	3	50	45	0,7	5	0
118	2	25	75	0,9	0	0
119	2	25	75	1	0	0
120	2	35	65	0,9	0	0
121	2	35	65	1	0	0
122	1	20	70	0,2	0	10

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 5

Probe Nr.	Brenn- tempe- ratur (°C)	dielek- trische Kon- stante	dielek- trischer Verlust $\tan \delta$ (%)	Änderungs- rate der Kapazität $\Delta C\%$	Rate der temperaturabhängigen Änderung der Kapazität		spezifischer Widerstand $\log p$ (Ω·cm)	dielektrische Durchschlags- spannung Gleichsp. (kV/mm)	mittl. Le- bens- dauer (h)
					$\Delta C/C20\%$	$\Delta C/C25\%$			
					Gl.-Sp. 5kV/mm	(%)			
101	1250	1920	2,4	-43	-8,2	-12,8	13,2	14	82
102	1250	1910	2,4	-42	-7,8	-12,8	13,1	15	86
103	1250	1870	2,5	-41	-7,7	-12,3	13,2	14	84
104	1225	1850	2,4	-41	-7,5	-12,5	13,5	15	88
105	1225	1870	2,4	-42	-7,2	-11,7	13,2	14	90
106	1225	1870	2,4	-40	-7,8	-12,0	13,1	14	80
107	1250	1910	2,4	-42	-8,1	-12,1	13,3	14	85
108	1250	1910	2,3	-42	-7,8	-11,8	13,2	14	90
109	1225	1890	2,5	-41	-7,7	-11,7	13,3	14	90
110	1225	1900	2,5	-42	-7,9	-12,1	13,2	14	95
111	1225	1890	2,4	-42	-7,8	-12,1	13,2	15	91
112	1225	1850	2,3	-40	-7,6	-11,8	13,3	14	87
113	1300	1620	2,2	-42	-7,9	-12,2	11,5	9	-
114	1300	1460	2,4	-41	-8,0	-12,6	10,8	8	-
115	1300	1330	2,6	-42	-7,8	-12,5	10,6	8	-
116	1300	1420	2,8	-43	-7,8	-12,2	10,8	8	-
117	1300	1360	2,4	-43	-8,6	-12,4	11,2	8	-
118	1250	1920	2,3	-43	-7,8	-11,7	13,2	15	88
119	1300	1450	2,1	-40	-8,2	-11,8	11,1	9	-
120	1250	1900	2,5	-42	-7,6	-11,7	13,2	14	88
121	1300	1350	2,1	-44	-8,5	-12,8	10,2	8	-
122	1350	1420	2,1	-44	-8,2	-11,5	10,2	8	-

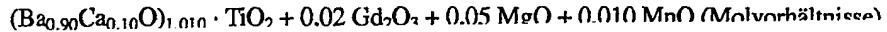
-: Messung ist unmöglich

Wie aus der Tabelle 4 und Tabelle 5 ersichtlich ist, haben die Proben Nr. 101 bis 112, 118 und 120, in denen auf  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2\text{Mo}$  basierende Oxide mit Zusammensetzungen innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 20, y = 80, z = 0$ ), B ( $x = 10, y = 80, z = 10$ ), C ( $x = 10, y = 70, z = 20$ ), D ( $x = 35, y = 45, z = 20$ ), E ( $x = 45, y = 45, z = 10$ ) und F ( $x = 45, y = 55, z = 0$ ) (und w ist im Bereich von  $0,3 \leq w < 1,0$ , wenn die Zusammensetzung auf der Linie A-F ist), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $(\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2$  und MO repräsentiert werden ( $x, y$  und  $z$  stehen für Mol-% und w ist im Bereich von  $0,3 \leq w \leq 1,0$ , wenn die Komponente auf der Linie A-F ist), zugesetzt sind, eine dielektrische Konstante von so viel wie 1850, und die Rate der temperaturabhängigen Veränderungen der elektrostatischen Kapazität erfüllt den im JIS-Standard vorgeschriebenen B-Güteklassen-Merkmal-Standard im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $+85^\circ\text{C}$ , und erfüllt den X7R-Güteklassen-Merkmal-Standard, vorgeschrieben im EIA-Standard, im Temperaturbereich von  $-55^\circ\text{C}$  bis  $+125^\circ\text{C}$ . Darüber hinaus ist die Änderungsrate der Kapazität, wenn eine Gleichspannung von 5 kV/mm ausgeübt wird, so klein wie innerhalb von 43%, wobei die Änderung der elektrostatischen Kapazität bei Anwendung in Form dünner Schichten klein ist. Die mittlere Lebensdauer unter dem Hochtemperatur-Belastungstest ist so lang wie 80 Stunden oder mehr, was ein Brennen bei einer Brenntemperatur von  $1250^\circ\text{C}$  ermöglicht.

Wenn im Gegensatz dazu die Zusammensetzungen der auf  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{Si}_w\text{Ti}_{1-w})\text{O}_2\text{MO}$  basierenden Oxide außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung sind, wie in den Proben Nr. 113 bis 117, 119, 121 und 122, ist das Sintern ungenügend, wodurch unmittelbar Kurzschlußprobleme im Hochtemperatur-Belastungstest verursacht werden.

## Beispiel 3

Ein von der folgenden Formel repräsentiertes dielektrisches Pulver-Material wurde unter Verwendung von Bariumcalciumtitannat, in der Tabelle 1-B, hergestellt:



# DE 199 37 999 A 1

Laminierte Keramikkondensatoren wurden durch dasselbe Verfahren, wie angewandt im Beispiel 1, hergestellt, mit der Ausnahme, daß auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierende Oxide als die zweiten Subkomponenten (einschließlich den mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  supplementierten), wie in der Tabelle 6 gezeigt, mit einer mittleren Teilchengröße von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger, hergestellt durch Erhitzen bei 1200 bis 1500°C, zu dem obenstehenden Pulvermaterial zugesetzt wurden.

Die Größe und Form der hergestellten laminierten Keramikkondensatoren sind die gleichen, wie im Beispiel 1. Die elektrischen Merkmale wurden durch das gleiche Verfahren, wie in Beispiel 1 angewandt, gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 6

Probe Nr.	Zugabe- menge (Gew.-Teile)	zweite Sub-Komponente									Zusatzstoff (Gew.-Teile)	
		Zusammensetzung (Mol-%)									$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
		$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{BaO}$	$\text{CaO}$	$\text{SrO}$	$\text{MgO}$	$\text{ZnO}$	$\text{MnO}$	gesamt		
201	8	85	1	1	0	0	0	4	9	14	0	0
202	1	35	51	0	10	0	0	0	4	14	0	0
203	1	30	20	0	30	0	15	4	1	50	0	0
204	1	39	1	20	20	2	0	13	5	60	0	0
205	1	70	10	5	5	0	0	10	0	20	0	0
206	1	45	10	0	0	0	0	15	30	45	0	0
207	1	50	20	10	10	3	7	0	0	30	0	0
208	1	50	30	0	16	0	0	0	4	20	0	0
209	1	35	30	25	10	0	0	0	0	35	0	0
210	1	40	40	10	0	0	0	5	5	20	0	0
211	1	45	22	3	30	0	0	0	0	33	15	0
212	1	45	22	3	30	0	0	0	0	33	10	5
213	1	65	25	5	5	0	0	0	0	10	0	0
214	1	25	40	15	0	10	0	5	5	35	0	0
215	1	30	10	30	25	0	0	5	0	60	0	0
216	1	50	0	35	15	0	0	0	0	50	0	0
217	1	45	22	30	0	0	3	0	0	33	25	0
218	1	45	22	30	0	3	0	0	0	33	0	15
219	1	30	60	10	0	0	0	0	0	10	0	0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 7

5	Probe-Nr.	Brenn-temperatur (°C)	dielektrische Konstante	dielektrischer Verlusttanδ (%)	Änderungsrate der Kapazität ΔC %	Rate der temperaturabhängigen Änderung der Kapazität			spezifischer Widerstand Log ρ (Ω·cm)	dielektrische Durchschlagsspannung Gleichsp. (kV/mm)	mittl. Lebensdauer (h)
						ΔC/C20 %	ΔC/C25 %	Log ρ			
						Gl.-Sp. 5kV/mm	(%)	(%)			
10	201	1250	1940	2,4	-41	-7,7	-11,2	13,2	14	92	
	202	1250	1910	2,3	-42	-7,5	-11,2	13,2	15	96	
	203	1250	1950	2,4	-42	-8,1	-11,6	13,3	14	88	
15	204	1250	1920	2,3	-44	-7,8	-11,5	13,2	15	85	
	205	1250	1930	2,3	-41	-8,1	-11,5	13,2	14	91	
	206	1250	1890	2,2	-40	-8,0	-12,1	13,4	14	95	
	207	1250	1910	2,3	-43	-8,1	-11,7	13,3	14	88	
20	208	1250	1900	2,3	-42	-8,3	-11,8	13,3	14	92	
	209	1250	1930	2,3	-43	-8,1	-11,9	13,3	14	88	
	210	1250	1920	2,3	-43	-8,1	-12,5	13,3	14	85	
25	211	1250	1880	2,2	-41	-7,5	-11,1	13,5	15	96	
	212	1250	1920	2,3	-42	-8,3	-11,8	13,6	14	92	
	213	1300	1620	3,1	-42	-7,2	-12,2	11,2	8	-	
	214	1300	1530	2,9	-42	-7,3	-11,8	11,1	8	-	
30	215	1300	1460	2,7	-40	-7,2	-12,5	11,4	9	-	
	216	1300	1470	2,7	-40	-7,8	-12,9	11,3	9	-	
	217	1300	1430	2,9	-38	-7,1	-11,7	11,5	8	-	
	218	1300	1510	2,8	-41	-6,6	-11,2	11,4	8	-	
35	219	1300	1480	3,1	-40	-7,1	-12,2	11,2	8	-	

Wie aus der Tabelle 6 und Tabelle 7 ersichtlich ist, hatten die Proben Nr. 201 bis 210, in denen auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierende Oxide mit Zusammensetzungen innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 85, y = 1, z = 14$ ), B ( $x = 35, y = 51, z = 14$ ), C ( $x = 30, y = 20, z = 50$ ) und D ( $x = 39, y = 1, z = 60$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und XO repräsentiert werden ( $x, y$  und  $z$  stehen für Mol-%), zugesetzt sind, eine dielektrische Konstante von so viel wie 1890 oder mehr, und die Rate von temperaturabhängigen Veränderungen der elektrostatischen Kapazität erfüllt den im JIS-Standard vorgeschriebenen B-Güteklaasse-Merkmal-Standard im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $+85^\circ\text{C}$ , und erfüllt den X7R-Güteklaasse-Merkmal-Standard, vorgeschrieben im EIA-Standard, im Temperaturbereich von  $-55^\circ\text{C}$  bis  $+125^\circ\text{C}$ . Darüber hinaus ist die Änderungsrate der Kapazität, wenn eine Gleichspannung von 5 kV/mm angelegt wird, so klein wie innerhalb von 44%, wobei die Änderung der elektrostatischen Kapazität bei Anwendung in Form dünner Schichten klein ist. Die mittlere Lebensdauer unter dem Hochtemperatur-Belastungstest ist so lang wie 85 Stunden oder mehr, was ein Brennen bei einer Brenntemperatur von  $1250^\circ\text{C}$  ermöglicht.

Wenn die Zusammensetzungen der auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierenden Oxide außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung sind, wie in den Proben Nr. 213 bis 216 und 219, ist im Gegensatz dazu das Sintern ungenügend, wodurch unmittelbar Kurzschlußprobleme beim Anlegen einer Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest verursacht werden.

Während der spezifische Widerstand verbessert werden kann, indem zugelassen wird, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  in den auf  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-XO}$  basierenden Oxiden enthalten sind, wie in der Probe Nr. 211 und 212, wird das Sintern ungenügend, wenn die Zugabemenge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15 Gewichtsteile übersteigt oder die Zugabemenge von  $\text{ZrO}_2$  5 Gewichtsteile übersteigt, wie in der Probe Nr. 217 und 218, wodurch unmittelbar Kurzschlußprobleme beim Anlegen einer Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest verursacht werden.

Als die dielektrischen Keramikteilchen der Proben mit den Zusammensetzungen innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung, erhalten in den Beispielen 1 bis 3, mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop analysiert wurden, wurden Kern/Schale-Strukturen, in welchen die Re-Komponenten (Re bezeichnet Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er und Yb) in der Nachbarschaft von und an der Korngrenze verteilt sind, bestätigt.

Wie aus den vorangehenden Beschreibungen ersichtlich, sind die dielektrischen Keramikschichten im laminierten Keramikkondensator gemäß der vorliegenden Erfindung aus einer dielektrischen Keramikmasse aufgebaut, die nicht reduziert wird, sogar wenn sie in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt werden. Deshalb können Basismetalle, wie Nickel und eine Nickellegierung, als Elektrodenmaterialien verwendet werden, wobei es überdies möglich gemacht wird, die Herstellungskosten des laminierten Keramikkondensators zu vermindern, weil das Material in der Lage ist, bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur von  $1250^\circ\text{C}$  gebrannt zu werden.

trisches Feld auf die dünne Schicht der dielektrischen Keramikschicht im laminierten Keramikkondensator, welcher die dielektrische Keramikmasse einsetzt, ausgeübt wird, was eine ausreichend hohe Zuverlässigkeit gewährt, um einen kleinformatigen und dünnsschichtigen laminierten Keramikkondensator mit großer Kapazität zu erhalten.

#### Andere Beispiele

Die dielektrischen Keramikschichten 2a und 2b können aus einer dielektrischen Keramikmasse aufgebaut sein, enthaltend die Hauptbestandteile, umfassend: Bariumcalciumtitanat  $(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2$  mindestens eines oder mehrere der Oxide, gewählt aus  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  und  $Yb_2O_3$ ,  $MgO$  und  $MnO$ ; und eine Subkomponente, gewählt aus auf  $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot (Si, Ti)O_2$  basierenden Oxiden, auf  $Al_2O_3 \cdot MO \cdot B_2O_3$  basierenden Oxiden (MO ist mindestens ein Oxid, gewählt aus  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  und  $MnO$ ) und  $SiO_2$ .

Die obenstehend beschriebene Zusammensetzung gestattet es, daß die Keramikmasse in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt wird ohne sie mit Halbleiter-Eigenschaften auszustatten. Folglich kann ein in hohem Maße zuverlässiger laminiertes Keramikkondensator mit hohem Isolationswiderstand bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen und mit ausgezeichneter Isolierungsfestigkeit erhalten werden, während die Temperaturmerkmale der elektrostatischen Kapazität den B-Güteklassen-Merkmalen, vorgeschrieben im JIS-Standard, und den X7R-Güteklassen-Merkmalen, vorgeschrieben im EIA-Standard, genügen.

Ein in hohem Maße zuverlässiger laminiertes Keramikkondensator, in dem eine vom elektrischen Feld abhängige Änderung der dielektrischen Konstante gering ist, selbst wenn dünne Keramikschichten in eine hohe Feldintensität gebracht werden, kann durch Verwenden eines Bariumcalciumtitanat-Materials mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 0,7  $\mu m$  erhalten werden. Die dielektrische Keramik besitzt eine Kern/Schale-Struktur, in der Re-Komponenten (Re ist eines oder mehrere der Elemente, gewählt aus  $Y$ ,  $Gd$ ,  $Tb$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Er$  und  $Yb$ ) in der Nachbarschaft von und an den Korngrenzen aufgrund von Diffusion während des Brennens verteilt sind.

Ein in hohem Maße zuverlässiges dielektrisches Material ist auch durch Verwendung eines Bariumcalciumtitanat-Materials erhältlich, das 0,02 Gew.-% oder weniger an Alkalimetalloxiden, wie  $Na_2O$  und  $K_2O$ , enthält.

Obwohl das Verhältnis (n) von (Barium + Calcium)/Titan in dem Bariumcalciumtitanat-Material nicht speziell eingeschränkt ist, ist das Verhältnis (n) im Bereich von 0,990 bis 1,035 wünschenswert, um die Teilchengrößenverteilung im Synthesepulver zu vermindern, wenn die Stabilität für die Herstellung des Pulvermaterials in Betracht gezogen wird.

Die in der Hauptkomponente enthaltenen auf  $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot (Si, Ti)O_2$  basierenden Oxide gestatten, daß die Keramik bei einer relativ niedrigen Temperatur von 1250°C ohne Befürchtungen hinsichtlich der Verschlechterung ihrer Merkmale aufgrund von Plattierung gesintert werden kann. Ein viel höherer Isolationswiderstand wird durch Zulassen, daß  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  in den auf  $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot (Si, Ti)O_2$  basierenden Oxiden enthalten sind, erhalten. Die in der Hauptkomponente enthaltenen auf  $Al_2O_3 \cdot MO \cdot B_2O_3$  basierenden Oxide gestatten, daß die Keramik einfach gesintert werden kann, ohne Befürchtungen hinsichtlich der Verschlechterung ihrer Merkmale aufgrund von Plattierung. Ferner gestattet in der Hauptkomponente enthaltenes  $SiO_2$  ebenfalls, daß die Keramik ohne weiteres gesintert wird, ohne Befürchtungen hinsichtlich der Verschlechterung ihrer Merkmale aufgrund voll Plattierung.

Die Innenelektroden sind aus einem Basismetall, wie Nickel und einer Nickellegierung, aufgebaut.

Die Außenlektroden sind aus einer gesinterten Schicht aufgebaut, umfassend verschiedene leitfähige Metalle, wie Ag, Pd, Ag-Pd, Cu und eine Cu-Legierung, oder einer gesinterten Schicht, hergestellt durch Vermischen des leitfähigen Metallpulvers mit auf  $B_2O_3 \cdot LiO_2 \cdot SiO_2 \cdot BaO$  basierenden, auf  $B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot BaO$  basierenden, auf  $LiO_2 \cdot SiO_2 \cdot BaO$  basierenden oder auf  $B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZnO$  basierenden Glasfritten. Plattierungsschichten können auf dieser gesinterten Schicht gebildet werden. Die Plattierungsschicht kann lediglich aus der ersten Plattierungsschicht 6, umfassend Ni, Cu oder eine Ni-Cu-Legierung, aufgebaut sein, oder eine zweite Plattierungsschicht 7 mit einem Lotmaterial oder Zinn kann darauf gebildet werden.

Das vorausgehende Verfahren zur Herstellung des laminierten Keramikkondensators kann auch verwendet werden, wenn die obenstehend beschriebenen Materialien eingesetzt werden.

#### Beispiel 4

Zuerst wurden  $TiO_2$ ,  $BaCO_3$  und  $CaCO_3$  als Ausgangsmaterialien hergestellt und unter Zerkleinern vermischt. Das gemischte Pulver wurde bei 1000°C oder mehr erwärmt, um neun Arten von Bariumcalciumtitanat, gezeigt in der Tabelle 1, zu synthetisieren. Die mittleren Teilchengrößen wurden durch Betrachten des Materials unter einem Rasterelektronenmikroskop bestimmt.

Oxide, Carbonate und Hydroxide wurden so abgewogen, daß sie bei einem Zusammensetzung-Verhältnis von 0,25  $Li_2O \cdot 0,10 B_2O_3 \cdot 0,07 TiO_2 \cdot 0,58 SiO_2$  (Molverhältnisse) der ersten Subkomponente vorlagen, und ein Pulver wurde durch Zerkleinern unter Mischen erhalten. Dergleichen wurden Oxide, Carbonate und Hydroxide abgewogen, um bei dem Zusammensetzung-Verhältnis von 0,25  $Al_2O_3 \cdot 0,17 BaO \cdot 0,03 MnO \cdot 0,55 B_2O_3$  (Molverhältnisse) der zweiten Subkomponente vorzuliegen, und ein Pulver wurde durch Zerkleinern unter Mischen erhalten. Die Pulver dieser ersten und zweiten Subkomponenten wurden unabhängig voneinander zur Erwärmung bei 1400°C in Schmelziegel eingebracht. Es wurden jeweilige Oxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 1  $\mu m$  oder weniger durch Abschrecken, gefolgt von Zerkleinern, erhalten.

$BaCO_3$  oder  $TiO_2$  und  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $MgO$  und  $MnO$  mit einer Reinheit von 99% oder mehr wurden zur Einstellung des Molverhältnisses (m) von (Ba, Ca)/Ti in Bariumcalciumtitanat hergestellt. Diese Pulvermaterialien und die Oxidpulver als die ersten und zweiten Subkomponenten wurden abgewogen, um bei den in der Tabelle 2 gezeigten Zusammensetzungen vorzuliegen. Die ersten und zweiten Subkomponenten wurden in Gewichtsteilen, in bezug auf 100 Gewichtsteilen der Hauptkomponente  $(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2 + \alpha Re_2O_3 + \beta MgO + \gamma MnO$  zugegeben. Ein Polyvinylbutyral basierendes Bindemittel und ein organisches Lösungsmittel, wie Ethanol, wurden zu der abgewogenen Mischung zugesetzt, welche naßgemahlen wurde, um eine keramische Aufschämmung herzustellen.

# DE 199 37 999 A 1

Diese keramische Aufschlämmung wurde durch ein Rakelmesser-Verfahren zu einer Tafel geformt, wobei eine rechteckige grüne Tafel mit einer Dicke von 4,5  $\mu\text{m}$  erhalten wurde. Eine leitfähige Paste, welche hauptsächlich Ni aufgebaut war, wurde auf diese grüne Tafel aufgedrückt, um leitfähige Pastenschichten zu bilden, welche die Innenelektroden aufbauten.

5

Tabelle 8

Pro- be Nr.	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O})_m\text{TiO}_2 + \alpha \text{Re}_2\text{O}_3 + \beta \text{MgO} + \gamma \text{MnO}$										erste Sub- kom- ponente (Gew- Teile)	zweite Sub- kom- ponente (Gew- Teile)		
	Art von Barium- calcium- titat	x	m	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Th}_2\text{O}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$ 3	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\beta$	$\gamma$		
*1001	A	0,003	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
*1002	D	0,250	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
*1003	B	0,100	1,01	0	0	0	0,0005	0	0	0	0,02	0,005	1	0
*1004	B	0,100	1,01	0	0	0	0,11	0	0	0	0,02	0,005	1	0
*1005	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,0008	0,005	1	0
*1006	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,13	0,005	1	0
*1007	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,0008	1	0
*1008	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,13	1	0
*1009	B	0,100	0,995	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
*1010	B	0,100	1	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
*1011	B	0,100	1,036	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
*1012	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	0	0
*1013	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,1	0	0
*1014	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	5,5	0
*1015	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	0	5,5
*1016	E	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
1017	H	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
1018	I	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1	0
1019	G	0,100	1,025	0,025	0	0	0	0	0	0	0,02	0,005	0	1
1020	G	0,100	1,02	0	0,08	0	0	0	0	0	0,05	0,008	4	0
1021	G	0,100	1,015	0	0	0,05	0	0	0	0	0,05	0,005	3	0
1022	B	0,100	1,01	0	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,05	2	0
1023	B	0,100	1,01	0	0	0	0	0	0,02	0	0,02	0,05	0	1
1024	C	0,200	1,005	0	0	0	0	0	0	0,03	0,02	0,05	0	1
1025	C	0,200	1,005	0,005	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	0	1
1026	F	0,080	1,015	0,005	0,015	0	0	0	0	0	0,02	0,005	2	0
1027	F	0,080	1,015	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	0	2

\* Die mit (\*) markierten Proben liegen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung.

Als nächstes wurde eine Vielzahl von grünen Keramiktafeln, auf welchen die leitfähigen Pastenschichten gebildet worden waren, laminiert, um einen laminierten Körper zu erhalten, so daß die Seiten, wo die leitfähigen Pastenschichten im Wechsel exponiert sind, an den entgegengesetzten Enden zu liegen kommen. Der laminierte Körper wurde bei einer Temperatur von 350°C in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre erwärmt. Nach Ausbrennen des Bindemittels wurde der laminierte Körper in einer reduzierenden Atmosphäre, welche ein H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gas mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10<sup>-9</sup> bis 10<sup>-12</sup> MPa umfaßte, gebrannt, um einen gesinterten Keramikkörper zu erhalten.

Nach dem Brennen wurde eine Ag-Paste, enthaltend eine auf B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-BaO basierende Glasfritte, auf beide Seitenflächen des gesinterten Keramikkörpers aufbeschichtet, der bei einer Temperatur von 600°C in der N<sub>2</sub>-Atmosphäre gebacken wurde, um die elektrisch mit den Innenelektroden verbundenen Außenelektroden zu bilden.

Eine Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure umfassende Plattierungslösung wurde hergestellt, und Nickelplattierungsschichten wurden auf den Silber-Außenelektroden durch ein Trommel-Galvanisierverfahren gebildet. Dann wurde eine Lötmittel-Galvanisierlösung, umfassend ein AS (Alkano-Sulfonsäure)-Bad, hergestellt und eine Lot-Plattierung wurde durch das Trommel-Galvanisierverfahren auf die Nickelplattierungs-Schicht aufgebracht, wodurch ein laminierter Keramikkondensator erhalten wurde, in dem die Außenelektroden mit Plattierungsschichten überzogen waren.

Der wie obenstehend beschrieben erhaltene laminierte Keramikkondensator wies eine Gesamtabmessung mit einer Breite von 5,0 mm, einer Länge von 5,7 mm und einer Dicke von 2,4 mm, bei einer Dicke der zwischen den Innenelektroden eingefügten effektiven dielektrischen Keramikschicht von 3  $\mu\text{m}$ , auf. Die Gesamtanzahl der effektiven dielektrischen Keramikschichten belief sich auf fünf, mit einer Fläche der konfrontierenden Elektrode pro einer Schicht von 16,3  $\times 10^{-6} \text{ m}^2$ .

# DE 199 37 999 A 1

sung der elektrostatischen Kapazität, des dielektrischen Verlustes ( $\tan \delta$ ), des Isolationswiderstandes, der Gleichstrom-Vorspannungs-Merkmale und der Temperatur-Abhängigkeit (Änderungsrate) der elektrostatischen Kapazität, des Inhalts des Hochtemperatur-Belastungstests, und das Verfahren zur Messung der dielektrischen Durchschlagsspannung waren die gleichen, wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9

Probe Nr.	Brenn- tempe- ratur (°C)	dielek- trische Kons- tante	dielek- trischer Verlust $\tan \delta$ (%)	Ände- rungs- rate der Kapazität $\Delta C\%$ Gleichspa. 5kV/mm	Rate der temperaturabhängigen Ände- rung der Kapazität $\Delta C/C20\%$ $\Delta C/C25\%$		spezifischer Widerstand Log $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	dielektrische Durchschlags- spannung Gleichsp. (kV/mm)	mittl. Le- bens- dauer (h)
					$\Delta C/C20\%$	$\Delta C/C25\%$			
					(%)	(%)			
*1001	1300	3310	3,8	-66	-9,5	-15,6	13,1	14	3
*1002	1250	1090	9,5	-33	-4,3	-6,1	13,1	15	26
*1003	1250	2540	5,1	-57	-3,3	-9,7	13,2	14	1
*1004	1250	1200	3,6	-41	-18,4	-23,4	13,3	15	21
*1005	1250	2470	3,3	-59	-14,8	-22,9	12,6	14	74
*1006	1350	1570	3,7	-41	-6,7	-14,2	13,1	14	3
*1007	1250	1890	2,8	-44	-9,4	-14,8	11,7	13	3
*1008	1250	1830	2,7	-41	-9,5	-14,7	12,1	14	5
*1009	1250	2070	3,9	-55	-12,4	-19,6	11,4	9	-
*1010	1250	2050	4,7	-58	-12,7	-18,4	11,5	9	-
*1011	1300	1950	4,4	-51	-9,3	-14,7	12,2	10	1
*1012	1350	1610	5,3	-47	-9,2	-14,1	11,5	11	-
*1013	1350	1630	5,2	-48	-9,3	-14,5	11,7	12	1
*1014	1200	1570	3,5	-47	-13,8	-29,5	13,2	14	7
*1015	1200	1680	3,3	-45	-13,5	-27,7	13,1	14	5
*1016	1250	1750	3,7	-45	-10,8	-15,4	13,1	14	18
1017	1250	2470	3,4	-52	-5,1	-7,7	13,2	14	54
1018	1150	1050	2,3	-31	-7,7	-14,3	13,4	14	162
1019	1175	1450	2,4	-33	-9,7	-14,7	13,2	14	108
1020	1150	1260	2,3	-31	-9,4	-14,3	13,3	15	111
1021	1175	1310	2,5	-32	-9,5	-14,8	13,3	14	107
1022	1200	1920	2,5	-41	-8,5	-12,8	13,2	14	83
1023	1250	1990	2,4	-43	-8,5	-12,5	13,3	14	81
1024	1250	1430	2,5	-37	-7,1	-10,2	13,1	14	110
1025	1250	1450	2,5	-35	-6,8	-10,8	13,2	14	120
1026	1175	1160	2,4	-33	-9,7	-14,3	13,2	14	91
1027	1175	1270	2,1	-32	-9,8	-14,7	13,2	14	94

\* Die mit (\*) markierten Proben liegen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung.

-: Messung ist unmöglich

Der Querschnitt des laminierten Keramikkondensators wurde poliert und einer chemischen Ätzung unterzogen, um den Korndurchmesser der dielektrischen Keramik unter einem Rasterelektronenmikroskop zu beobachten. Es wurde herausgefunden, daß der Korndurchmesser fast gleich zu der Teilchengröße des Bariumcalciumtitant-Materials in den Proben mit den Zusammensetzungen innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung war.

Wie aus der Tabelle 8 und Tabelle 9 offensichtlich, erfüllt die Rate von temperaturabhängigen Änderungen der elektrostatischen Kapazität im laminierten Keramikkondensator gemäß der vorliegenden Erfindung den im JIS-Standard vorgeschriebenen B-Güteklaasse-Merkmales-Standard im Temperaturbereich von  $-25^{\circ}\text{C}$  bis  $+85^{\circ}\text{C}$  und den im EIA-Standard vorgeschriebenen X7R-Güteklaasse-Merkmal-Standard im Temperaturbereich von  $-55^{\circ}\text{C}$  bis  $+125^{\circ}\text{C}$ . Darüber hinaus ist die Änderungsrate der Kapazität unter einer angelegten Gleichspannung von 5 kV/mm so klein wie 52%, was zeigt, daß die Änderung der elektrostatischen Kapazität auch klein ist, wenn dünne Schichten in dem Kondensator verwendet werden. Die mittlere Lebensdauer im Hochtemperatur-Belastungstest ist so lang wie 45 Stunden, was es ermöglicht, ein Brennen bei einer Brenntemperatur von  $1250^{\circ}\text{C}$  oder niedriger vorzunehmen.

Die Gründe, warum die Zusammensetzungen eingeschränkt sind, werden hierin nachstehend beschrieben werden.

In dem System, umfassend die Hauptkomponente:

# DE 199 37 999 A 1



( $Re_2O_3$  ist mindestens eine oder mehrere der Verbindungen, gewählt aus  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  und  $Yb_2O_3$ ; und  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  repräsentieren Molverhältnisse), die erste und die zweite Subkomponente, ist der Gehalt ( $x$ ) von  $CaO$  von 0,05 oder weniger, wie in der Probe Nr. 1001, nicht zu bevorzugen, da die Rate der von der angelegten Spannung abhängigen Änderung der Kapazität groß ist, wobei überdies die mittlere Lebensdauer äußerst verkürzt wird. Der Gehalt ( $x$ ) von  $CaO$ , der 0,22 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1002, ist andererseits nicht zu bevorzugen, weil der dielektrische Verlust vergrößert wird. Folglich liegt der zu bevorzugende  $CaO$ -Gehalt ( $x$ ) im Bereich von  $0,005 < x \leq 0,22$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß der  $Re_2O_3$ -Gehalt ( $\alpha$ ) kleiner ist als 0,001, wie in der Probe Nr. 1003, weil die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Der  $Re_2O_3$ -Gehalt ( $\alpha$ ), der 0,10 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1004, ist andererseits auch nicht zu bevorzugen, da die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen, wobei überdies die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Folglich liegt der zu bevorzugende  $Re_2O_3$ -Gehalt ( $\alpha$ ) im Bereich von  $0,001 < \alpha \leq 0,10$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß der  $MgO$ -Gehalt ( $\beta$ ) geringer ist als 0,001, wie in der Probe Nr. 1005, weil die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen. Ein  $MgO$ -Gehalt ( $\beta$ ), der 0,12 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1006, ist andererseits auch nicht zu bevorzugen, da die Sintertemperatur so hoch wird, daß die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt der zu bevorzugende  $MgO$ -Gehalt ( $\beta$ ) im Bereich von  $0,001 \leq \beta \leq 0,12$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß der  $MnO$ -Gehalt ( $\gamma$ ) 0,001 oder geringer ist, wie in der Probe Nr. 1007, weil die Resistivität vermindert wird und die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Ein  $MnO$ -Gehalt ( $\gamma$ ), der 0,12 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1008, ist andererseits auch nicht zu bevorzugen, da die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt der zu bevorzugende  $MnO$ -Gehalt ( $\gamma$ ) im Bereich von  $0,001 < \gamma \leq 0,12$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß das Verhältnis ( $m$ ) von  $(Ba, Ca)/Ti$  sich auf 1,000 oder weniger beläuft, wie in der Probe Nr. 1009 und 1010, weil die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen und die Resistivität niedrig wird, wobei überdies Kurzschlußprobleme unmittelbar verursacht werden, wenn eine Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest angelegt wird. Es ist andererseits auch nicht zu bevorzugen, daß das Verhältnis ( $m$ ) von  $(Ba, Ca)/Ti$  1,035 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1011, weil das Sintern ungenügend wird, wodurch die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt das bevorzugte Verhältnis ( $m$ ) von  $(Ba, Ca)/Ti$  im Bereich von  $1,000 < m \leq 1,035$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß der Gehalt der ersten und zweiten Subkomponente null ist, wie in den Proben Nr. 1012 und 1013, weil die Resistivität niedrig wird, wobei überdies unmittelbar Kurzschlußprobleme verursacht werden, wenn eine Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest angelegt wird. Es ist andererseits auch nicht zu bevorzugen, daß der Gehalt der ersten und zweiten Subkomponenten 5,0 Gewichtsteile übersteigt, wie in der Probe Nr. 1014 und 1015, weil eine erhöhte Menge der sekundären Phase gebildet wird und die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen, wodurch die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt der Gehalt entweder der ersten Subkomponente oder der zweiten Subkomponente vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5,0.

Der Gehalt von Alkalimetallalloxiden, welche in Bariumcalciumtitannat als Verunreinigungen enthalten sind, wird auf 0,02 Gew.-% oder weniger eingestellt, weil, wie in der Probe Nr. 1016, die mittlere Lebensdauer verkürzt wird, wenn der Gehalt der Alkalimetallalloxide 0,02 Gew.-% übersteigt.

Die Probe Nr. 1017, in der die mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitannat 0,7  $\mu m$  übersteigt, zeigt eine etwas schlechte mittlere Lebensdauer von 52 Stunden. Die Probe Nr. 1018, in der die mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitannat geringer als 0,1  $\mu m$  ist, zeigt, andererseits, eine etwas kleinere dielektrische Konstante von 1050. Folglich liegt die bevorzugte mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitannat im Bereich von 0,1 bis 0,7  $\mu m$ .

## Beispiel 5

45 Die Ausgangsmaterialien  $TiO_2$ ,  $BaCO_3$  und  $CaCO_3$  wurden zuerst hergestellt und unter Zerkleinern vermischt, wie in Beispiel 4. Das gemischte Pulver wurde bei 1000°C oder mehr erwärmt, um neun Arten von Bariumcalciumtitannat, wie in der Tabelle 1, zu synthetisieren. Die mittleren Teilchengrößen wurden durch Betrachten des Materials unter einem Rasterelektronenmikroskop bestimmt.  $SiO_2$  wurde ebenfalls als eine dritte Subkomponente hergestellt.

50  $BaCO_3$  oder  $TiO_2$  zur Einstellung des Molverhältnisses ( $m$ ) von  $(Ba, Ca)/Ti$  und  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $MgO$  und  $MnO$  mit einer Reinheit von 99% oder mehr wurden hergestellt. Diese Pulvermaterialien und  $SiO_2$ -Pulver als die dritte Subkomponente wurden abgewogen, um bei den in der Tabelle 10 gezeigten Zusammensetzungen vorzuliegen. Die Zugabemenge von  $SiO_2$  ist in Gewichtsteilen, in bezug auf 100 Gewichtsteilen der Hauptkomponente  $(Ba_{1-x}Ca_xO)_m TiO_2 + \alpha Re_2O_3 + \beta MgO + \gamma MnO$  ausgedrückt.

55

60

65

Tabelle 10

Pro- be Nr.	Art von Barium- calcium- dioxid	x	m	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O})_m\text{TiO}_2 + \alpha \text{Re}_2\text{O}_3 + \beta \text{MgO} + \gamma \text{MnO}$							$\beta$	$\gamma$	dritte Sub- komponen- te $\text{SiO}_2$ (Gew.-Teile)
				$\alpha$									
				$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$			
*1101	A	0,003	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
*1102	D	0,250	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
*1103	B	0,100	1,01	0	0	0	0,005	0	0	0	0,02	0,005	1
*1104	B	0,100	1,01	0	0	0	0,11	0	0	0	0,02	0,005	1
*1105	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,0008	0,005	1
*1106	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,13	0,005	1
*1107	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,0008	1
*1108	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,13	1
*1109	B	0,100	0,995	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
*1110	B	0,100	1	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
*1111	B	0,100	1,036	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
*1112	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	0
*1113	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,1	0
*1114	B	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	5,5
*1115	E	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
1116	H	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
1117	I	0,100	1,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
1118	G	0,100	1,025	0,025	0	0	0	0	0	0	0,02	0,005	1
1119	G	0,100	1,02	0	0,08	0	0	0	0	0	0,05	0,008	4
1120	G	0,100	1,015	0	0	0,05	0	0	0	0	0,05	0,005	3
1121	B	0,100	1,01	0	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0,05	2
1122	B	0,100	1,01	0	0	0	0	0	0,02	0	0,02	0,05	1
1123	C	0,200	1,005	0	0	0	0	0	0	0,03	0,02	0,05	1
1124	C	0,200	1,005	0,005	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	1
1125	F	0,080	1,015	0,005	0,015	0	0	0	0	0	0,02	0,005	1
1126	F	0,080	1,015	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0,005	0,5

\* Die mit (\*) markierten Proben liegen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung

Dann wurden laminierte Keramikkondensatoren durch dasselbe Verfahren, wie im Beispiel 4, hergestellt. Die Größe und Form der hergestellten laminierten Keramikkondensatoren waren die gleichen, wie diejenigen in Beispiel 4. Die elektrischen Merkmale wurden durch das gleiche Verfahren gemessen, wie eingesetzt in Beispiel 11, wobei dessen Ergebnisse in der Tabelle 11 gezeigt sind.

40

45

50

60

65

## DE 199 37 999 A 1

Tabelle 11

5	Probe-Nr.	Brenn-tempe-ratur (°C)	dielektrische Konstante	dielektrischer Verlusttanδ (%)	Änderungs-rate der Kapazität	Rate der temperaturabhängigen Änderung der Kapazität			spezifischer Widerstand Log p (Ω·cm)	dielektrische Durchschlagsspannung Gleichsp. (kV/mm)	mittl. Le-ben-dauer (h)
						ΔC %	ΔC/C20 %	ΔC/C25 %			
						Gl.-Sp. 5kV/mm	-25~+85°C (%)	-55~+125°C (%)			
10	*1101	1300	1340	3,0	-68	-9,8	-15,4	13,1	15	4	
	*1102	1250	1110	9,4	-33	-4,5	-6,7	13,2	14	21	
	*1103	1250	2410	2,1	-57	-1,7	-10,6	13,3	14	1	
15	*1104	1250	1250	2,9	-57	-18,2	-13,5	13,5	15	11	
	*1105	1250	2610	2,5	-65	-15,5	-25,1	11,5	11	13	
	*1106	1350	1820	2,7	-48	-7,9	-15,1	13,1	15	1	
	*1107	1250	1910	2,2	-56	-9,2	-15,3	11,2	14	14	
20	*1108	1250	1700	2,4	-54	-14,1	-20,1	11,4	14	7	
	*1109	1250	2050	4,5	-59	-12,3	-19,2	11,2	9	-	
	*1110	1250	1980	2,8	-63	-12,5	-17,2	11,7	8	-	
	*1111	1300	2070	3,1	-52	-9,0	-14,1	12,4	8	2	
25	*1112	1350	1530	3,5	-44	-8,7	-13,5	11,1	11	-	
	*1113	1350	1510	3,9	-47	-8,7	14,0	11,3	8	-	
	*1114	1200	1720	2,8	-49	-15,2	-29,8	13,2	14	4	
30	*1115	1250	1710	2,2	-59	-15,1	-16,5	13,1	14	10	
	1116	1250	2900	1,7	-52	-4,8	-6,5	13,2	13	62	
	1117	1150	1130	2,1	-31	-10,2	-14,9	13,3	15	190	
	1118	1175	1400	2,1	-34	-9,4	-14,2	13,4	15	89	
35	1119	1150	1270	2,4	-34	-8,7	-14,1	13,2	14	109	
	1120	1175	1270	2,3	-35	-9,3	-14,3	13,1	14	100	
	1121	1200	1910	2,0	-43	-8,8	-13,5	13	15	84	
	1122	1250	2030	2,1	-41	-7,9	-13,2	13,3	14	92	
40	1123	1250	1410	2,3	-35	-8,1	-11,8	13,1	14	115	
	1124	1250	1420	2,4	-30	-7,9	-11,0	13	14	132	
	1125	1175	1270	2,1	-33	-9,8	-14,3	13,2	15	89	
45	1126	1175	1310	2,0	-31	-9,2	-13,7	13,2	15	98	

\* Die mit (\*) markierten Proben liegen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung. - : Messung ist unmöglich

Die Korngröße des polierten Querschnitts des erhaltenen laminierten Keramikkondensators wurde unter einem Raster-elektronenmikroskop nach chemischer Ätzung ermittelt, wobei herausgefunden wurde, daß, in den Proben mit den Zusammensetzungen innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung, die Korngröße fast gleich zur Teilchengröße des Bariumcalciumtitanats als einem Ausgangsmaterial war.

Wie aus Tabelle 1, Tabelle 10 und Tabelle 11 offensichtlich, erfüllt die Rate der temperaturabhängigen Änderung des laminierten Keramikkondensators gemäß der vorliegenden Erfindung den im JIS-Standard vorgeschriebenen B-Güteklaasse-Merkmales-Standard im Temperaturbereich von -15°C bis +85°C und den im EIA-Standard vorgeschriebenen X7R-Güteklaasse-Merkmales-Standard im Temperaturbereich von -55°C bis +125°C. Darüber hinaus ist die Änderungsrate der Kapazität unter einer angelegten Gleichspannung von 5 kV/mm so klein wie 52%, was zeigt, daß die Änderung der elektrostatischen Kapazität auch klein ist, wenn der Kondensator in Form einer dünnen Schicht verwendet wird. Die mittlere Lebensdauer im Hochtemperatur-Belastungstest ist so lang wie 62 Stunden, was ein Brennen bei einer Brenn-temperatur von 1250°C oder weniger ermöglicht.

Der Grund, warum die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung in der vorliegenden Erfindung eingeschränkt sind, wird hierin nachstehend beschrieben werden.

In dem System, umfassend die Hauptkomponente;



( $Re_2O_3$  repräsentiert mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  und  $Yb_2O_3$  und  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  repräsentieren Molverhältnisse) und die dritte Subkomponente, ist der Gehalt ( $x$ ) von  $CaO$  von

hängigen Änderung der Kapazität groß wird, wobei überdies die mittlere Lebensdauer äußerst kurz wird. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß der Gehalt (x) von CaO 0,22 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1102, weil der dielektrische Verlust vergrößert wird. Folglich liegt der bevorzugte CaO-Gehalt (x) im Bereich von  $0,005 < x \leq 0,22$ .

Der  $\text{Re}_2\text{O}_3$ -Gehalt ( $\alpha$ ) von weniger als 0,001, wie in der Probe Nr. 1103, ist ebenfalls nicht zu bevorzugen, weil die mittlere Lebensdauer extrem kurz wird. Es ist auch nicht zu bevorzugen, daß der Gehalt von  $\text{Re}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ) 0,10 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1104, weil die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen, während die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Folglich liegt der bevorzugte  $\text{Re}_2\text{O}_3$ -Gehalt ( $\alpha$ ) im Bereich von  $0,001 \leq \alpha \leq 0,10$ .

Der  $\text{MgO}$ -Gehalt ( $\beta$ ) von weniger als 0,001, wie in der Probe Nr. 1105, ist ebenfalls nicht zu bevorzugen, weil die Rate der von der angelegten Spannung abhängigen Änderung der Kapazität groß wird, die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen und die Resistivität gesenkt wird, wodurch die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Andrerseits ist es auch nicht zu bevorzugen, daß die Zugabemenge ( $\beta$ ) von  $\text{MgO}$  0,12 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1106, da die Sinternstemperatur hoch wird, wodurch die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt der zu bevorzugende  $\text{MgO}$ -Gehalt ( $\beta$ ) im Bereich von  $0,001 \leq \beta \leq 0,12$ .

Der  $\text{MnO}$ -Gehalt ( $\gamma$ ) von weniger als 0,001, wie in der Probe Nr. 1107, ist ebenfalls nicht zu bevorzugen, weil die Resistivität gering ist, während die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Andrerseits ist es auch nicht zu bevorzugen, daß der  $\text{MnO}$ -Gehalt ( $\gamma$ ) 0,12 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1108, da die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen, die Resistivität niedrig wird und die mittlere Lebensdauer verkürzt wird. Folglich beträgt der zu bevorzugende Bereich des  $\text{MnO}$ -Gehalts ( $\gamma$ )  $0,001 \leq \gamma \leq 0,12$ .

Es ist nicht zu bevorzugen, daß das Verhältnis (m) von  $(\text{Ca}, \text{Ca})/\text{Ti}$  geringer als 1,000 ist, wie in den Proben Nr. 1109 und Nr. 1110, weil die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen und die Resistivität verringert wird, was unmittelbar Kurzschlußprobleme verursacht, wenn eine Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest angelegt wird. Es ist, anderseits, auch nicht zu bevorzugen, daß das Verhältnis (m) von  $(\text{Ca}, \text{Ca})/\text{Ti}$  1,035 übersteigt, wie in der Probe Nr. 1111, weil das Sintern ungenügend wird, wodurch die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt das bevorzugte Verhältnis (m) von  $(\text{Ca}, \text{Ca})/\text{Ti}$  im Bereich von  $1,000 < m \leq 1,035$ .

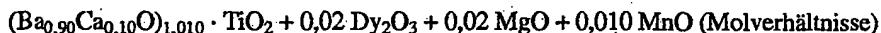
Es ist nicht zu bevorzugen, daß die Gehalte der ersten und zweiten Subkomponenten null sind, wie in den Proben Nr. 1112 und 1113, weil die Resistivität verringert wird, was unmittelbar Kurzschlußprobleme verursacht, wenn eine Spannung im Hochtemperatur-Belastungstest angelegt wird. Es ist, anderseits, auch nicht zu bevorzugen, daß die Gehalte der ersten und zweiten Subkomponenten 5,0 Gewichtsteile übersteigen, wie in der Probe Nr. 1114, weil die auf Glas-Komponenten basierende zweite Phase vergrößert wird, wobei überdies die Temperaturmerkmale die B/X7R-Güteklassen-Charakteristika nicht erfüllen und die mittlere Lebensdauer extrem verkürzt wird. Folglich liegt der zu bevorzugende Gehalt entweder der ersten Komponente oder der zweiten Komponente im Bereich von 0,2 bis 5,0 Gewichtsteilen.

Der Gehalt der in Bariumcalciumtitatan als Verunreinigungen enthaltenen Alkalimetallocide wird auf 0,02 Gew.-% oder weniger eingestellt, weil, wenn der Gehalt der Alkalimetallocide 0,02 Gew.-% übersteigt, wie in der Probe Nr. 1115, die mittlere Lebensdauer verkürzt wird.

Die Probe Nr. 1116, in der die mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitatan 0,7  $\mu\text{m}$  übersteigt, zeigt eine etwas schlechte mittlere Lebensdauer von 52 Stunden. Die Probe Nr. 1117, in der die mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitatan geringer als 0,1  $\mu\text{m}$  ist, zeigt, anderseits, eine etwas kleinere dielektrische Konstante von 1130. Folglich liegt die bevorzugte mittlere Teilchengröße von Bariumcalciumtitatan im Bereich von 0,1 bis 0,7  $\mu\text{m}$ .

#### Beispiel 6

Ein Ausgangsmaterial mit der folgenden Zusammensetzung wurde als ein dielektrisches Pulver unter Verwendung von Bariumcalciumtitatan (B), wie gezeigt in der Tabelle 1, hergestellt:



Laminierte Keramikkondensatoren wurden durch dasselbe Verfahren, wie angewandt im Beispiel 1, hergestellt, mit der Ausnahme, daß das auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$  basierende Oxid (einschließlich den mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  supplementierten) als die erste Subkomponente mit einer mittleren Teilchengröße von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger, hergestellt durch Erhitzen bei 1200 bis 1500°C, zu dem Pulvermaterial zugesetzt wurde. Die Größe und Form des hergestellten laminierten Keramikkondensators sind die gleichen, wie die in Beispiel 4 erzeugten. Die elektrischen Merkmale wurden durch das gleiche Verfahren, wie in Beispiel 4, gemessen, wobei dessen Ergebnisse in der Tabelle 13 gezeigt sind.

## DE 199 37 999 A 1

Tabelle 12

Probe Nr.	Zugabe- menge (Gew.-Teile)	erste Subkomponente				Zusatzstoff		
		Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Si <sub>w</sub> Ti <sub>1-w</sub> )	w	(Gewichtsteile)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1201	1	0	20	80	0,7	0	0	0
1202	1	19	1	80	0,7	0	0	0
1203	1	49	1	50	0,8	0	0	0
1204	2	45	50	5	0,5	0	0	0
1205	2	20	75	5	0,4	0	0	0
1206	2	0	80	20	0,4	0	0	0
1207	1,5	35	15	50	0,5	0	0	0
1208	1,5	35	50	15	0,9	0	0	0
1209	2	20	40	40	0,3	0	0	0
1210	2	10	15	75	0,7	0	0	0
1211	2	10	70	20	0,4	5	2	
1212	2	35	15	50	0,7	15	5	
1213	2	35	15	50	0,7	20	0	
1214	2	35	15	50	0,7	0	10	
1215	3	10	5	85	0,5	0	0	
1216	3	55	20	25	0,7	0	0	
1217	3	35	62	3	0,7	0	0	
1218	2	5	85	10	0,7	0	0	
1219	2	10	15	75	0,1	0	0	
1220	2	35	50	15	1	0	0	
1221	2	35	50	15	0,7	30	0	
1222	1	35	50	15	0,7	0	20	

40

45

50

55

60

65

Tabelle 13

Probe Nr.	Brenn- temp- ratur (°C)	dielek- trische Kons- stante	dielek- trischer Verlust tanδ (%)	Änderungs- rate der Kapazität ΔC %	Rate der temperaturabhängigen Änderung der Kapazität		spezifischer Widerstand Log ρ (Ω cm)	dielektrische Durchschlags- spannung Gleichsp. (kV/mm)	mittl. Le- bens- dauer (h)
					ΔC/C20 %	ΔC/C25 %			
					Gl.-Sp. 5kV/mm	(%)			
1201	1250	1880	2,4	-42	-7,8	-12,5	13,0	13	81
1202	1250	1870	2,4	-43	-7,6	-12,4	13,1	13	88
1203	1250	1850	2,3	-42	-7,8	-12,4	13,1	13	83
1204	1225	1830	2,3	-41	-7,7	-12,1	13,1	13	85
1205	1225	1860	2,5	-41	-7,1	-12,1	13,0	13	84
1206	1225	1840	2,4	-40	-8,1	-12,5	13,1	13	80
1207	1250	1880	2,4	-43	-8,0	-11,8	13,0	13	86
1208	1250	1900	2,5	-45	-8,3	-12,7	13,0	12	88
1209	1225	1850	2,4	-44	-7,7	-12,3	13,1	13	83
1210	1225	1870	2,4	-45	-7,9	-12,5	13,0	13	83
1211	1225	1880	2,4	-44	-8,0	-12,6	13,3	14	91
1212	1225	1860	2,3	-44	-8,5	-12,5	13,3	14	97
1213	1225	1810	2,2	-43	-8,2	-12,4	13,4	14	95
1214	1225	1780	2,2	-43	-7,5	-12,1	13,3	14	92
1215	1350	1650	4,3	-42	-7,2	-11,7	11,1	12	2
1216	1350	1770	4,1	-42	-7,4	-11,8	11,4	10	7
1217	1300	1580	3,5	-41	-7,3	-11,3	11,6	11	26
1218	1300	1870	3,4	-44	-7,8	-11,8	11,8	11	18
1219	1350	1830	4,7	-44	-7,7	-12,1	11,1	11	4
1220	1300	1910	3,9	-45	-8,1	-12,7	12,4	12	22
1221	1350	1880	4,7	-44	-7,9	-12,6	10,8	12	1
1222	1350	1920	5,6	-45	-8,3	-13,4	10,7	12	2

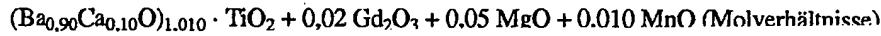
Wie aus Tabelle 12 und Tabelle 13 ersichtlich, haben die Proben Nr. 1201 bis 1210, in denen auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Si},\text{Ti})\text{O}_2$  basierende Oxide mit Zusammensetzungen innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A (x = 0, y = 20, z = 80), B (x = 19, y = 1, z = 80), C (x = 49, y = 1, z = 50), D (x = 45, y = 50, z = 5), E (x = 20, y = 75, z = 5) und F (x = 0, y = 80, z = 20), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit jede Komponente  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $(\text{Si},\text{Ti})\text{O}_2$  repräsentierenden Spitzen (x, y und z stehen für Mol-%) zugegeben werden, eine so große dielektrische Konstante wie 1830 oder mehr, und die Rate der temperaturabhängigen Änderungen der elektrostatischen Kapazität erfüllt den im JIS-Standard vorgeschriebenen B-Güteklaasse-Merkmal-Standard im Temperaturbereich von -25°C bis +85°C und erfüllt den X7R-Güteklaasse-Merkmal-Standard, vorgeschrieben im EIA-Standard, im Temperaturbereich von -55°C bis +125°C. Darüber hinaus ist die Änderungsrate der Kapazität, wenn eine Gleichspannung von 5 kV/mm ausübt wird, so klein wie innerhalb von 45%, wobei die Änderung der elektrostatischen Kapazität bei Anwendung in Form dünner Schichten klein ist. Die mittlere Lebensdauer unter dem Hochtemperatur-Belastungstest ist so lang wie 80 Stunden oder mehr, was ein Brennen bei einer Brenntemperatur von 1250°C ermöglicht.

Wenn im Gegensatz dazu der Gehalt des auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Si},\text{Ti})\text{O}_2$  basierenden Oxides außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung ist, wie in den Proben Nr. 1215 und 1220, wird das Sintern ungenügend oder die elektrischen Merkmale werden wegen Plattierung nach dem Brennen verschlechtert, was die mittlere Lebensdauer im Hochtemperatur-Belastungstest verkürzt.

Während die Resistivität verbessert werden kann, indem zugelassen wird, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  in dem auf  $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Si},\text{Ti})\text{O}_2$  basierenden Oxid enthalten sind, wie in den Proben Nr. 1211 und 1214, wird das Sintern ungenügend, wodurch die mittlere Lebensdauer im Hochtemperatur-Belastungstest verkürzt wird, wie in den Proben Nr. 1221 und 1222, wenn die Zugabemenge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 Gewichtsteile übersteigt oder die Zugabemenge von  $\text{ZrO}_2$  10 Gewichtsteile übersteigt.

## Beispiel 7

Ein Ausgangsmaterial mit der folgenden Zusammensetzung wurde als ein dielektrisches Pulver unter Verwendung von Bariumcalciumtitanat (B), wie gezeigt in der Tabelle 1, hergestellt:



# DE 199 37 999 A 1

Laminierte Keramikkondensatoren wurden durch dasselbe Verfahren, wie angewandt im Beispiel 1, hergestellt, mit der Ausnahme, daß das auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  basierende Oxid, als die zweite Subkomponente mit einer mittleren Teilchengröße von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger, hergestellt durch Erhitzen bei 1200 bis 1500°C, wie gezeigt in der Tabelle 14, zu dem Pulvermaterial zugesetzt wurde. Die Größe und Form des hergestellten laminierten Keramikkondensators sind die gleichen, wie bei dem in Beispiel 4 erzeugten. Die elektrischen Merkmale wurden durch das gleiche Verfahren, wie in Beispiel 4, gemessen, wobei dessen Ergebnisse in der Tabelle 15 gezeigt sind.

Tabelle 14

Probe Nr.	Zugabe- menge	zweite Sub-Komponente								$\text{B}_2\text{O}_3$	
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	Zusammensetzung (Mol-%)								
			$\text{BaO}$	$\text{CaO}$	$\text{SrO}$	$\text{MgO}$	$\text{ZnO}$	$\text{MnO}$	gesam t		
1301	1	1	5	5	0	0	0	4	14	85	
1302	1	20	8	0	0	0	2	0	10	70	
1303	1	30	6	10	2	2	0	0	20	50	
1304	1	40	0	30	0	0	5	15	50	10	
1305	1	20	0	30	0	0	10	30	70	10	
1306	1	1	0	5	5	24	5	0	39	60	
1307	1	15	10	0	0	0	3	2	15	70	
1308	1	10	10	15	0	5	0	5	35	55	
1309	1	20	0	30	5	0	3	2	40	40	
1310	1	30	5	35	5	0	5	0	50	20	
1311	1	5	10	0	0	0	0	0	10	85	
1312	1	30	5	5	0	0	0	0	10	60	
1313	1	40	20	0	0	0	3	2	25	35	
1314	1	60	30	0	0	0	3	2	35	5	
1315	1	5	15	35	10	0	3	2	65	30	
1316	1	0	15	15	0	0	0	0	30	70	

40

45

50

55

60

65

Tabelle 15

Probe Nr.	Brenn- tempe- ratur (°C)	dielek- trische Kon- stante	dielek- trischer Verlust tanδ	Änderungs- rate der Kapazität ΔC %	Rate der temperaturabhängigen Änderung der Kapazität		spezifischer Widerstand Log p (Ωcm)	dielektrische Durchschlags- spannung Gleichsp. (kV/mm)	mittl. Le- bens- dauer (h)
					ΔC/C20 %	ΔC/C25 %			
					Gl.-Sp. -25~+85°C	-55~+125°C			
1301	1250	1860	2,4	-43	-7,2	-10,9	13,2	13	87
1302	1250	1870	2,4	-43	-7,3	-11,1	13,1	13	87
1303	1250	1900	2,5	-45	-8,1	-12,2	13,2	13	84
1304	1250	1880	2,4	-45	-7,8	-12,2	13,2	13	88
1305	1250	1890	2,4	-43	-8,0	-12,3	13,2	13	92
1306	1250	1850	2,3	-43	-7,9	-12,1	13,2	14	88
1307	1250	1870	2,5	-44	-7,5	-11,9	13,2	13	90
1308	1250	1880	2,5	-45	-7,9	-12,2	13,3	13	88
1309	1250	1790	2,3	-43	-7,3	-11,8	13,2	14	92
1310	1250	1830	2,3	-42	-8,0	-12,1	13,2	13	87
1311	1350	1780	3,7	-41	-7,8	-11,8	11,5	11	3
1312	1350	1560	4,5	-41	-7,1	-11,4	10,9	10	2
1313	1350	1630	5,1	-43	-7,8	-11,7	11,1	10	1
1314	1350	1810	3,5	-48	-8,4	-12,1	11,2	11	2
1315	1350	1650	5,7	-44	-7,7	-11,9	11,1	11	4
1316	1250	1820	4,8	-47	-8,1	-12,5	11,4	12	5

Wie aus der Tabelle 14 und Tabelle 15 ersichtlich ist, haben die Proben Nr. 1301 bis 1310, in denen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  basierende Oxide mit Zusammensetzungen innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A (x = 1, y = 14, z = 85), B (x = 20, y = 10, z = 70), C (x = 30, y = 20, z = 50), D (x = 40, y = 50, z = 10), E (x = 20, y = 70, z = 10) und F (x = 1, y = 39, z = 60), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit von jeder Komponente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MO und  $\text{B}_2\text{O}_3$ , repräsentierten Spitzen zugegeben werden, eine so große dielektrische Konstante wie 1790 oder mehr, und die Rate der temperaturabhängigen Veränderungen der elektrostatischen Kapazität erfüllt den im JIS-Standard vorgeschriebenen B-Güteklaasse-Merkmal-Standard im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $+85^\circ\text{C}$ , und erfüllt den X7R-Güteklaasse-Merkmal-Standard, vorgeschrieben im EIA-Standard, im Temperaturbereich von  $-55^\circ\text{C}$  bis  $+125^\circ\text{C}$ . Darüber hinaus ist die Änderungsrate der Kapazität, wenn eine Gleichspannung von 5 kV/mm ausgeübt wird, so klein wie innerhalb von 45%, wobei die Änderung der elektrostatischen Kapazität bei Anwendung in Form dünner Schichten klein ist. Die mittlere Lebensdauer unter dem Hochtemperatur-Belastungstest ist so lang wie 84 Stunden oder mehr, was ein Brennen bei einer Brenntemperatur von  $1250^\circ\text{C}$  ermöglicht.

Wenn im Gegensatz dazu der Gehalt des auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  basierenden Oxides außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung ist, wie in den Proben Nr. 1311 bis 1316, wird das Sintern ungenügend oder die elektrischen Merkmale werden wegen Planierung nach dem Brennen verschlechtert, was die mittlere Lebensdauer im Hochtemperatur-Belastungstest verkürzt.

Aus den durch Analysieren der dielektrischen Keramikteilchen unter einem Transmissions-Elektronenmikroskop erhaltenen Ergebnissen in Hinsicht auf die in den Beispielen 4 bis 7 erhaltenen Proben mit Zusammensetzungen innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung, wurde bestätigt, daß alle Proben Kern/Schale-Strukturen aufweisen, in welchen die Re-Komponenten (Re steht für Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er und Yb) in der Nachbarschaft von oder an den Korngrenzen verteilt sind.

Folglich stellt die vorliegende Erfindung einen in hohem Maße zuverlässigen und gegenüber Plattierungslösung beständigen Keramikkondensator unter Verwendung von Ni oder einer Ni-Legierung für die Innenelektroden bereit.

#### Patentansprüche

1. Dielektrische Keramik, repräsentiert durch die folgende Formel:



( $\text{Re}_2\text{O}_3$  ist mindestens eine oder mehrere der Verbindungen, gewählt aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , m und x repräsentieren Molverhältnisse im Bereich von  $0,001 \leq \alpha \leq 0,10$ ,  $0,001 \leq \beta \leq 0,12$ ,  $0,001 < \gamma \leq 0,12$ ,  $1,000 < m \leq 1,035$  und  $0,005 < x \leq 0,22$ ), und

enthaltend 0,2 bis 5,0 Gewichtsteile entweder einer ersten Subkomponente oder einer zweiten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen einer Hauptkomponente, enthaltend 0,02 Gew.-% oder weniger Alkalimetalloxide in

$(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2$  als einem Ausgangsmaterial, wobei die erste Subkomponente ein auf  $Li_2O-(Si,Ti)O_2-MO$  basierendes Oxid ist (MO ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$ ) und die zweite Subkomponente ein auf  $SiO_2-TiO_2-XO$  basierendes Oxid ist (XO ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  und  $MnO$ ).

5 2. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 1, wobei das Ausgangsmaterial  $(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2$  eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 0,7  $\mu m$  aufweist.

10 3. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die durch  $xLiO_2-y(Si_wTi_{1-w})O_2-zMO$  repräsentierte erste Subkomponente (x, y und z werden durch Molprozentsätze repräsentiert und w ist im Bereich von  $0,30 \leq w \leq 1,0$ ) innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 20, y = 80, z = 0$ ), B ( $x = 10, y = 80, z = 10$ ), C ( $x = 10, y = 70, z = 20$ ), D ( $x = 35, y = 45, z = 20$ ), E ( $x = 45, y = 45, z = 10$ ) und F ( $x = 45, y = 55, z = 0$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $LiO_2$ ,  $(Si_wTi_{1-w})O_2$  und MO repräsentiert werden, liegt (wenn die Komponente auf der Linie A-F ist, ist w im Bereich von  $0,3 \leq w < 1,0$ ).

15 4. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die durch  $xSiO_2-yTiO_2-zXO$  repräsentierte zweite Subkomponente (x, y und z werden durch Molprozentsätze repräsentiert) innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 85, y = 1, z = 14$ ), B ( $x = 35, y = 51, z = 14$ ), C ( $x = 30, y = 20, z = 50$ ) und D ( $x = 39, y = 1, z = 60$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  und XO repräsentiert werden, liegt.

20 5. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 4, wobei mindestens eine der Verbindungen  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  bei einem vereinigten Gehalt von 15 Gewichtsteilen ( $ZrO_2$  liegt zu 5 Gewichtsteilen oder weniger vor) in der zweiten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen des auf  $SiO_2-TiO_2-XO$  basierenden Oxides, enthalten ist.

25 6. Dielektrische Keramik, repräsentiert durch die folgende Formel:



( $Re_2O_3$  ist mindestens eine oder mehrere der Verbindungen, gewählt aus  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  und  $Yb_2O_3$  und  $\alpha, \beta, \gamma, m$  und x repräsentieren Molverhältnisse im Bereich von  $0,001 \leq \alpha \leq 0,10$ ,  $0,001 \leq \beta \leq 0,12$ ,  $0,001 < \gamma \leq 0,12$ ,  $1,000 < m \leq 1,035$  und  $0,005 < x \leq 0,22$ ), und enthaltend 0,2 bis 5,0 Gewichtsteile der Verbindung, gewählt aus entweder einer ersten Subkomponente, einer zweiten Subkomponente und einer dritten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen einer Hauptkomponente, enthaltend 0,02 Gew.-% oder weniger Alkalimetallocide in dem Material  $(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2$ , wobei die erste Subkomponente ein auf  $Li_2O-B_2O_3-(Si,Ti)O_2$  basierendes Oxid ist, die zweite Subkomponente ein auf  $Al_2O_3-MO-B_2O_3$  basierendes Oxid ist (MO ist mindestens eine der Verbindungen, gewählt aus  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  und  $MnO$ ) und die dritte Subkomponente  $SiO_2$  ist.

30 7. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 6, wobei die mittlere Teilchengröße des Materials  $(Ba_{1-x}Ca_xO)_mTiO_2$  innerhalb des Bereichs von 0,1 bis 0,7  $\mu m$  liegt.

35 8. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 6 oder Anspruch 7, wobei die durch  $xLiO_2-yB_2O_3-z(Si_wTi_{1-w})O_2$  repräsentierte erste Subkomponente (x, y und z werden durch Molprozentsätze repräsentiert und w ist im Bereich von  $0,30 \leq w \leq 1,0$ ) innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 0, y = 20, z = 80$ ), B ( $x = 19, y = 1, z = 80$ ), C ( $x = 49, y = 1, z = 50$ ), D ( $x = 45, y = 50, z = 5$ ), E ( $x = 20, y = 75, z = 5$ ) und F ( $x = 0, y = 80, z = 20$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $LiO_2$ ,  $B_2O_3$  und  $(Si_wTi_{1-w})O_2$  repräsentiert werden, liegt.

40 9. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 8, wobei mindestens eine der Verbindungen  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  bei einem vereinigten Gehalt von 20 Gewichtsteilen oder weniger ( $ZrO_2$  liegt bei 10 Gewichtsteilen oder weniger vor) in der ersten Subkomponente, in bezug auf 100 Gewichtsteilen des auf  $Li_2O-B_2O_3-(Si,Ti)O_2$  basierenden Oxides, enthalten ist.

45 10. Dielektrische Keramik gemäß Anspruch 6 oder Anspruch 7, wobei die durch  $xAl_2O_3-yMO-zB_2O_3$  repräsentierte zweite Subkomponente (x, y und z werden durch Molprozentsätze repräsentiert) innerhalb der Fläche, welche von den geraden Linien umgeben ist, welche verbindend sind zwischen den aufeinanderfolgenden zwei Punkten, repräsentiert durch A ( $x = 1, y = 14, z = 85$ ), B ( $x = 20, y = 10, z = 70$ ), C ( $x = 30, y = 20, z = 50$ ), D ( $x = 40, y = 50, z = 10$ ), E ( $x = 20, y = 70, z = 10$ ) und F ( $x = 1, y = 39, z = 60$ ), oder auf den Linien in einem ternären Zusammensetzungs-Diagramm mit Spitzen, welche von jeder Komponente,  $Al_2O_3$ , MO und  $B_2O_3$  repräsentiert werden, liegt.

50 11. Laminierter Keramikkondensator, der folgendes aufweist:  
eine Vielzahl von dielektrischen Schichten, enthaltend die dielektrische Keramik gemäß mindestens einem von Anspruch 1 bis Anspruch 10;  
eine Vielzahl von inneren dielektrischen Schichten, enthaltend Ni oder eine Ni-Legierung, und vorliegend zwischen einer Vielzahl der dielektrischen Schichten; und  
Außenelektroden, die in elektrischer Kontinuität mit einer Vielzahl der inneren dielektrischen Schichten vorliegen und auf der Oberfläche des Keramikkondensators gebildet sind.

55 12. Laminierter Keramikkondensator gemäß Anspruch 11, worin die Außenelektroden aus gesinterten Schichten, umfassend ein leitfähiges Metallpulver oder ein leitfähiges Metallpulver, das mit einer Glasfritte supplementiert ist, zusammengesetzt sind.

Fig. 1

1

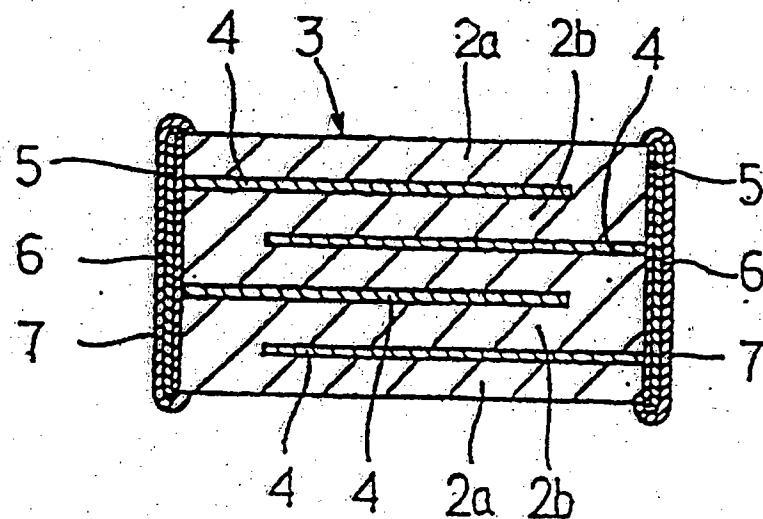


Fig. 2

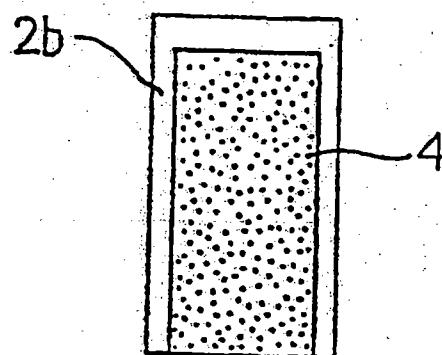


Fig.3

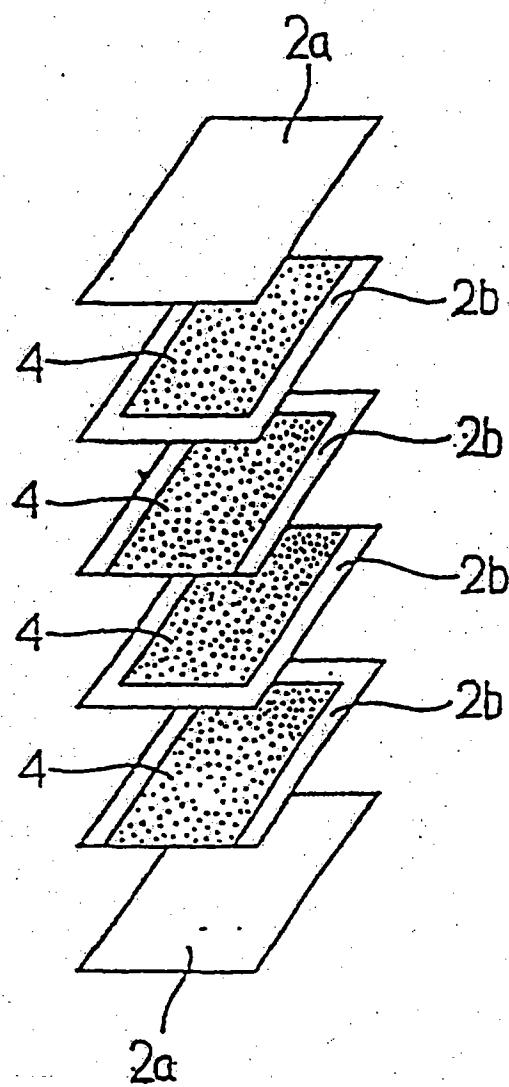


Fig.4

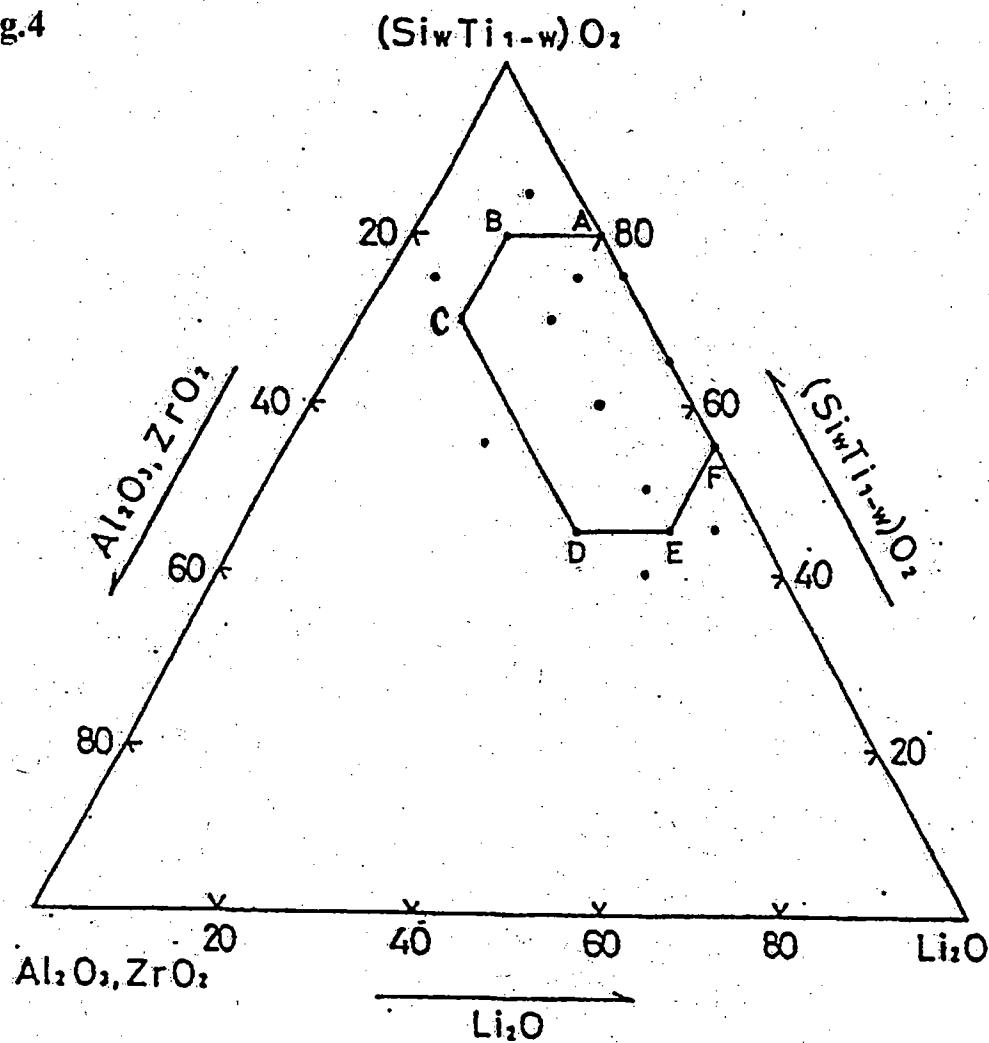


Fig.5

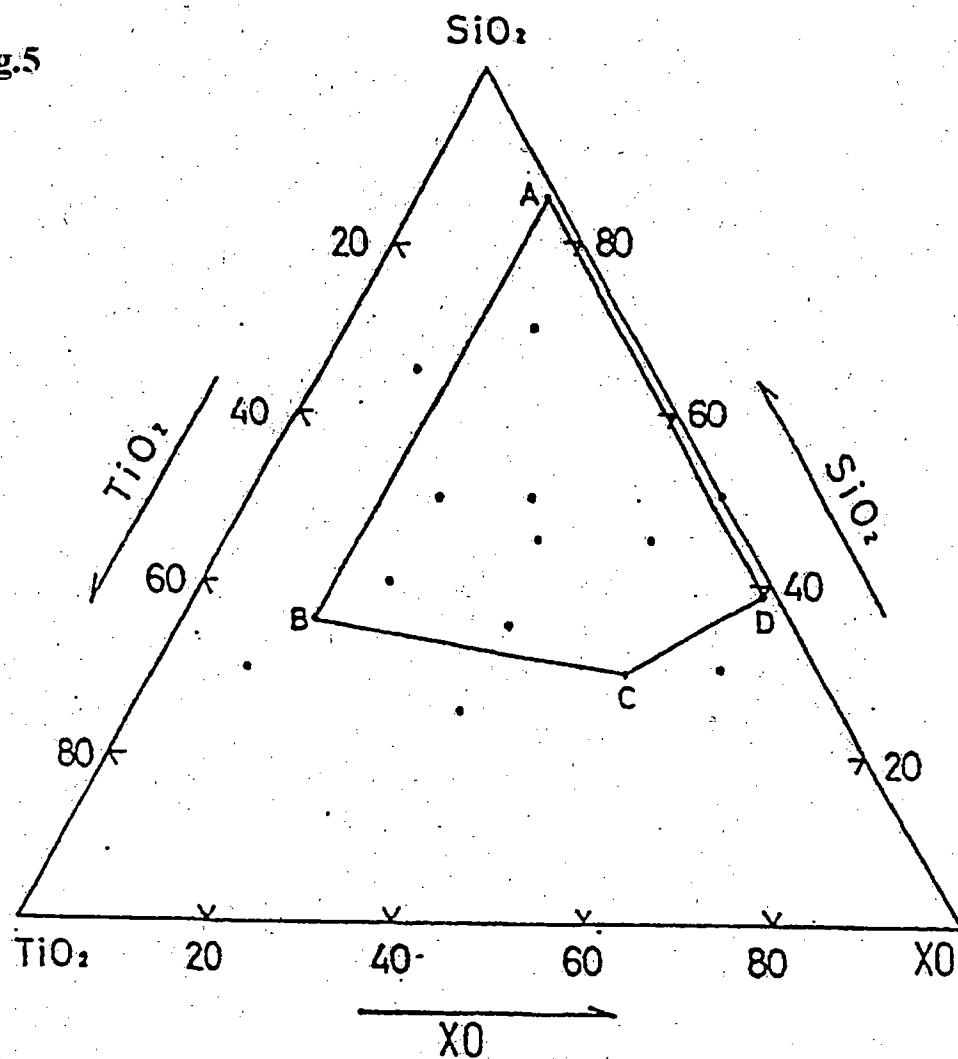


Fig.6

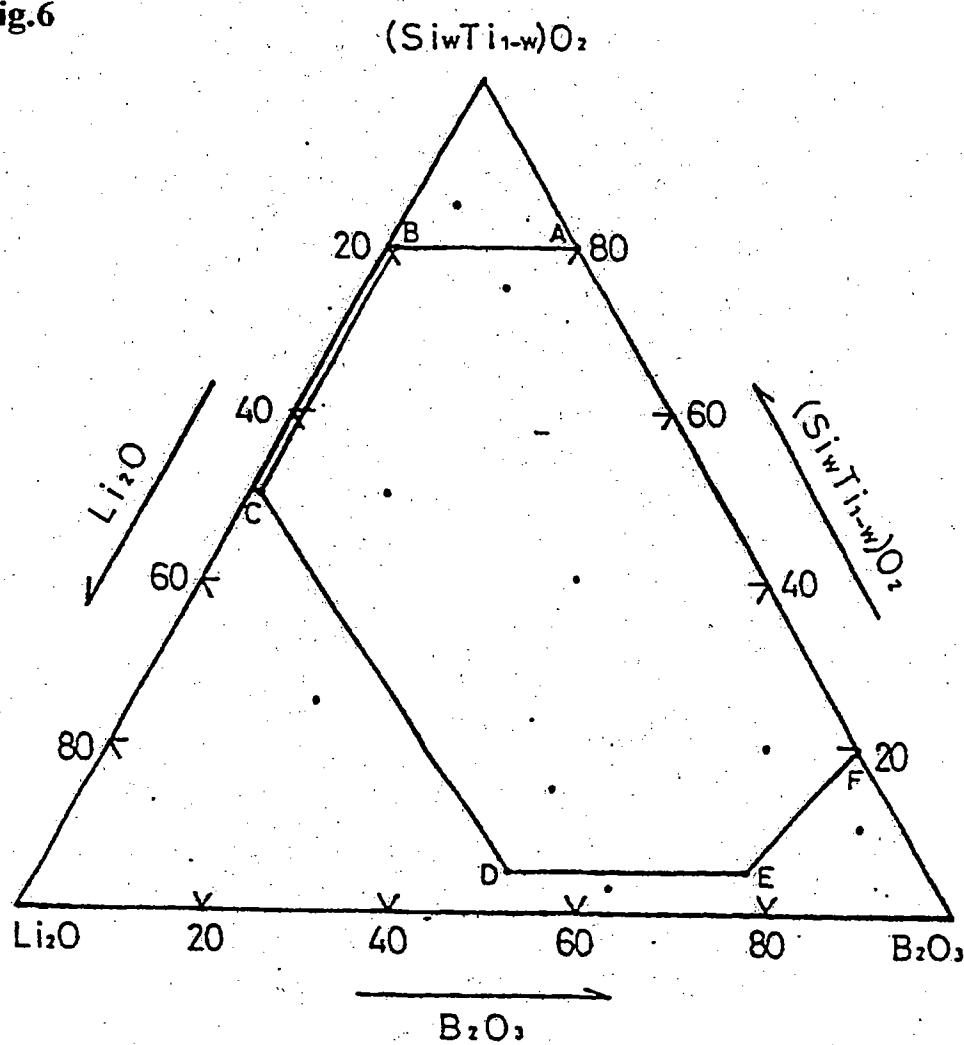


Fig. 7.

